Über die

# elektrolytische Darstellung

von

# metallischem Natrium.

---

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.


Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Oswald Rudolph v. Wartburg**

aus Salzburg.


Referent:
**Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:
**Prof. Dr. Gustav Schultz.**

---


Tag der Annahme der Dissertation: 29. Juli 1912.

∴ Tag der mündlichen Prüfung: 1. August 1912 ∴


---


MÜNCHEN.

Dr. Wild'sche Buchdruckerei, Gebr. Parcus.

1912.

Über die

# elektrolytische Darstellung

von

# metallischem Natrium.

---

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Oswald Rudolph v. Wartburg**

aus Salzburg.

Referent:
**Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:
**Prof. Dr. Gustav Schultz.**

---

Tag der Annahme der Dissertation: 29. Juli 1912.
∴ Tag der mündlichen Prüfung 1. August 1912. ∴

---

MÜNCHEN.
Dr. Wild'sche Buchdruckerei, Gebr. Parcus.
1912.

Die nachstehenden Untersuchungen sind im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt worden.

Herrn Professor Dr. Hofer, meinem hochverehrten Lehrer, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, sei an dieser Stelle mein besonderer Dank für die gütige Förderung, die er der Arbeit stets angedeihen ließ, zum Ausdruck gebracht.

Ebenso bin ich dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann, für das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, sehr zu Dank verpflichtet.

---

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0095

# Einleitung.

Die erste Darstellung von Natriummetall gelang Davy im Jahre 1807 durch Elektrolyse von Ätznatron. Trotzdem diese Darstellung verhältnismäßig leicht zu bewerkstelligen ist, wandten sich die ersten Versuche und Vorschläge einer fabrikmäßigen elektrochemischen Natriumgewinnung der Darstellung dieses Metalles aus Kochsalz zu. Die Patentliteratur weist eine große Anzahl derartiger Vorschläge auf, die jedoch für eine industrielle Natriumgewinnung unbrauchbar waren, und das Metall wurde damals noch nach rein chemischen Methoden durch Reduktion von Natriumcarbonat oder Ätznatron mittelst Kohle, Eisen oder Eisencarbid hergestellt. Als durch den enormen Aufschwung der Elektrotechnik vor ca. 30 Jahren die elektrochemische Darstellung von Natrium Aussicht auf Rentabilität hatte, traten wieder neue Versuche einer elektrochemischen Gewinnung aus Kochsalz in den Vordergrund, wovon das Verfahren von Grabau und jenes von Borchers besondere Beachtung verdienen. Beide Verfahren kamen der Lösung des Problems sehr nahe, ihre technische Durchführbarkeit scheiterte aber an der äußerst schwierigen Frage des Gefäßmaterials. Beide Verfahren verwenden bei ihren Elektrolyseuren Teile aus Porzellan oder Chamotte, die bei der hohen Temperatur keine lange Lebensdauer besitzen, da das Material zerbrechlich und nicht genügend chemisch widerstandsfähig ist. Außerdem aber läßt sich eine genügende Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren nicht erreichen, weil die Herstellung dieser Elektrolyseure in größeren Dimensionen nicht möglich oder wenigstens unverhältnismäßig kostspielig ist.

Trotzdem hätte die Kochsalzelektrolyse bei entsprechender Entwicklung bereits damals zur fabrikmäßigen Natriumgewinnung führen können, wenn nicht inzwischen im Jahre 1890 die technische

Elektrolyse von Ätznatron durch das Verfahren von Castner ermöglicht worden wäre. Statt eines wertvollen Nebenproduktes, wie bei der Kochsalzzerlegung das Chlor, entsteht bei der Elektrolyse von Ätznatron nach der Gleichung $4\,Na^{\cdot} + 4\,OH' = 4\,Na + H_2O + O_2$ Wasser und Sauerstoff an der Anode. Diese Produkte können durch Einwirkung auf das entstandene Natrium die Metallausbeute erheblich verschlechtern. Ungeachtet dieser ungünstigen Umstände konnten sich das Castner'sche, sowie die später erfundenen Verfahren von Ratenau und Suter und jenes von Becker, welches Natriumcarbonat und Ätznatron verwendet, in der Industrie behaupten, weil sie als Material für ihre Apparate nur Eisen und Nickel bei 330° bezw. bei 550° verwenden.

Die Einwirkung des Metalls auf die Anodenprodukte wird bei höherer Temperatur dadurch möglich, daß Natrium sich in der Schmelze löst und zum Teil auf das gebildete Wasser unter Wasserstoffentwicklung einwirkt, zum Teil die Anode depolarisiert, wie die Studien von Le Blanc und Brode dargetan haben. Unter 330° ist die Löslichkeit des Natriums in der Schmelze geringer, hingegen ist diese imstande, Wasser aufzunehmen, wodurch die Wasserstoffentwicklung allein an der Kathode stattfindet und die Metallabscheidung günstiger beeinflußt wird.

In der Literatur findet man allgemein die Angabe, daß die Stromausbeute an Natrium bei der Ätznatronelektrolyse 50% nicht übersteigen könne, da auf zwei Äquivalente Natrium ein Äquivalent Wasser entsteht, und es wird dieser Reaktion die Hauptschuld an der schlechten Stromausbeute, die nach der fachmännischen Meinung Beckers kaum 30% übersteigt, beigemessen. Hiezu wäre zu bemerken, daß dieser Fall nur dann zutrifft, wenn mit der kräftigen Schaumbildung an der Anode keine nennenswerten Mengen von Wasserdampf aus der Schmelze ausgetrieben würden; was insbesondere bei höherer Anodenstromdichte wohl nicht als wahrscheinlich bezeichnet werden kann. Man wird daher von den 60—70% erfahrungsmäßiger Verluste nicht bloß 10—20%, sondern einen erheblich größeren Anteil anderen Quellen als der erwähnten Reaktion mit Wasser zuzuschreiben haben.

Demgegenüber setzten die Versuche, die Kochsalzelektrolyse konkurrenzfähig zu gestalten, keineswegs aus, konnten jedoch bis in die neueste Zeit herein keine größeren Erfolge erringen.

Als einen systematisch angelegten Versuch, die Materialfrage nach Möglichkeit auszuschalten, müssen die Versuche von Artur Fischer[1]) angesehen werden, die daher auch, trotzdem sie nahezu erfolglos waren, in Beckers „Elektrometallurgie der Alkalimetalle“[2]) entsprechende Würdigung fanden. Fischer wählte eine innere elektrische Heizung und wurde dadurch vom Material seines Schmelzgefässes unabhängig. Bei dem Versuche, die Elektrolysenprodukte zu trennen und das Natrium zu sammeln, stieß er jedoch auf die größten Schwierigkeiten und konnte zu keinem richtigen Erfolg gelangen. Becker schließt seine Ausführungen über dieses Thema mit den Worten: „Diese zahlreichen erfolglosen Versuche zeigen, welche Schwierigkeiten die Elektrochemiker zu überwinden hatten, um industriefähige Elektrolyseure konstruieren zu können.“

Seine Ausführungen haben aber auch den Weg gezeigt, den neue Versuche auf diesem Gebiete gehen müssen, wenn sie für die Industrie von Interesse sein sollen.

Es ist nach Becker zunächst Bedingung, bei der Suche nach einem neuen Verfahren zur Zerlegung von Kochsalz die Verwendung von Porzellan oder ähnlichen Materialien gänzlich auszuschalten. Die Temperatur soll, wie dies ja schon immer das Bestreben war, möglichst nieder gehalten werden, ohne daß Zusätze verwendet werden, die die Reinheit des Produktes beeinträchtigen. Auch Eisen oder Nickel, aus denen der Apparat hergestellt werden muß, darf nicht bei Temperaturen über 600° mit den geschmolzenen Salzen oder mit Flammengasen in Berührung kommen. Die notwendige Spannung bei der Elektrolyse soll möglichst klein sein. Die Vergrösserung der Dimensionen des Apparates, um den Betrieb wirtschaftlicher zu gestalten, darf keine Schwierigkeiten bieten. Der Betrieb soll möglichst kontinuierlich gestaltet werden.

Diese Bedingungen zu erfüllen ist ungemein schwierig, und es würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit erheblich überschreiten, wollte man die Auffindung eines Verfahrens von den erwähnten Vorzügen als den Endzweck dieser Arbeit bezeichnen. Die Aufgabe ist vielmehr das Problem nach obigen Gesichts-

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, Jahrg. 1900, Nr. 23, S. 350.
[2]) Monographien über angewandte Elektrochemie, IX. Band.

punkten zu studieren, womit naturgemäß der Versuch zu einer industriemäßigen Methode zu gelangen verbunden ist, soweit dies in Laboratoriumsversuchen und mit den im Vergleich zu industriellen Versuchen bescheidenen Mitteln möglich ist.

Um vorerst mit der Natriumbildung bei der Elektrolyse vollkommen vertraut zu werden, beschäftigte ich mich mit der Elektrolyse von Ätznatron und zwar wurde von der primitivsten Art der Elektrolyse ausgehend die Apparatur Schritt für Schritt vervollkommnet, bis ich zu einer der Castner'schen ähnlichen Einrichtung gelangte. Die erhaltenen Resultate sind im ersten Abschnitt dieser Arbeit niedergelegt. Im zweiten Abschnitt handelt es sich um die Elektrolyse von Kochsalz und Ätznatronkombinationen, wodurch ich zu einer Methode kam, charakterisiert durch eine besondere Stromdichteverteilung, die die oben angeführten Bedingungen großenteils erfüllt. Trotzdem die Wasserbildung bei diesem System nicht möglich ist, konnte die Natriumdarstellung nicht wesentlich verbessert werden. Es muß also in der Reaktion des Natriums mit dem Luftsauerstoff oder mit dem Ätznatron die Ursache des Natriumverlustes gesucht werden. Die Untersuchungen über die Ätznatronelektrolyse im Vakuum, die Aufklärung über jene sekundären Reaktionen geben sollen, förderten ein umfangreiches Material merkwürdiger Tatsachen und bilden den dritten Abschnitt der vorliegenden Arbeit.

## I. Abschnitt.

# Die Elektrolyse von Ätznatron.

Um die bei der elektrolytischen Zersetzung von geschmolzenem Ätznatron auftretenden Erscheinungen zu studieren, ging ich zunächst darauf aus, diese Elektrolyse in der einfachsten Form vorzunehmen und die Vorgänge aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Hiezu benützte ich folgende Apparatur:

### 1. Versuch.

In einem Trog aus Eisenblech von 15 cm Länge und 8 cm Breite, in den zwei eiserne Elektroden eintauchten, wurde geschmolzenes Ätznatron eingegossen. Beim Einschalten eines Stromes von 15 Amp. bei 10 Volt Spannung war sogleich eine

Gasentwicklung an den beiden Elektroden bemerkbar. Schon nach einigen Minuten waren an der Kathode Natriumtropfen zu sehen. Die Schmelze erstarrte ziemlich rasch an den Wänden des Troges, insbesondere in dem Raum hinter der Anode. Schließlich blieb nur mehr ein kleiner Tümpel zwischen den Elektroden, in welchem die Natriumkugeln zum Vorschein kamen und meist durch kleine Knallgasexplosionen auf die feste Masse herausgeworfen wurden. Hiebei zeigte sich öfters ein intensiv blauer Anlauf auf dem Metall, der jedenfalls von $Na_4O$ herrührte; schließlich verbrannte das Metall fast ganz unter zeitweisen Detonationen.

Die heftige Schaumbildung an den beiden Elektroden war einer genauen Beobachtung hinderlich gewesen, auch erschien es wünschenswert, den Eisentrog beim nächsten Versuch vor rascher Abkühlung zu schützen, um die Elektrolyse länger fortsetzen zu können.

2. Versuch.

In der Apparatur wurden daher folgende Änderungen vorgenommen. Zur Verhütung einer zu raschen Abkühlung des Ätznatrons wurde der Eisentrog in Asbestwolle eingebaut. (Fig. 1.) Ferner wurde, um die Wirkung des wasserhaltigen Schaumes, der an der Anode entsteht, von der Kathode fernzuhalten, ein Diaphragma aus Eisendrahtnetz zwischen die Elektroden geschaltet. Im übrigen wurde wie beim ersten Versuch verfahren.

Der Verlauf dieser Elektrolyse war ungleich ruhiger. Nur selten traten leichte Explosionen auf, besonders dann, wenn kleine Natriumteilchen von der Kathode fortgerissen wurden und in den Schaum gerieten, der sich auch im Kathodenraum bildete, weil der Trog teilweise als Zwischenelektrode funktionierte. Um die Natriumtropfen an der Kathode bildete sich eine Zone, in der die Schmelze schaumlos und dunkler gefärbt war. Auch nach dem Erstarren zeigte die Schmelze noch diese Teilung in eine gelbgefärbte anodische und eine graugrüne kathodische Partie. Das gebildete Natrium hatte sich während des Erkaltens der Schmelze größtenteils oxydiert, vorübergehend auch die Stufe $Na_4O$ gebildet.

3. Versuch.

Bei diesem Versuch sollte an Stelle der stabförmigen eine rohrförmige Kathode benützt werden, bei der das entstandene

Natrium durch Einsaugen in das Rohr vor weiterer Reaktion mit der Schmelze geschützt wird. Bezüglich Anode, Schmelze und Diaphragma war die Anordnung die gleiche wie beim zweiten Versuch. Das als Kathode dienende Rohr hatte einen Durchmesser von 13 mm und trug am Ende einen eisernen Bügel. (Fig. 2.) Das Rohr war rechtwinklig gebogen und der mit dem Bügel in die Schmelze eintauchende Schenkel konnte mittelst eines aufgewickelten, asbestisolierten Nickeldrahtes elektrisch geheizt werden. Das andere Ende stand mit einem offenen Manometer und mit einer Vorrichtung in Verbindung, durch die ein ganz schwaches Ansaugen bewerkstelligt werden konnte. Die Wirkungsweise dieser Anordnung war so gedacht, daß sich an dem Bügel Natrium abscheidet, und wenn es in genügender Menge vorliegt, durch Einsenken des Rohres und gelindes Ansaugen in das Rohr gehoben wird.

Der Verlauf dieses Versuches entsprach aber wegen mechanischer Schwierigkeiten den Erwartungen nicht. Da eine geeignete Einsenkvorrichtung für die Kathode fehlte, geriet letztere gleich zu Beginn zu tief in die Schmelze. Es wurde auch zu früh gesaugt, wodurch nicht bloß Natrium, sondern auch Schmelze in das Rohr gehoben wurde und das letztere verstopfte. Das Natrium, das sich zwar in beträchtlicher Menge im Rohr vorfand, war in einzelne größere und kleinere Tropfen zersprengt, in der erstarrten Masse eingeschlossen. Ein weiterer Übelstand war in dem Umstand begründet, daß es nicht möglich war, den Kathodenraum vom Anodenschaum frei zu halten, was dann die Explosion einiger an der Außenseite des Rohres aufgetretener Natriumtropfen zur Folge hatte. Anderseits verhinderte die durch die Wasserstoffentwicklung verursachte heftige Bewegung ein ruhiges Ansammeln des Natriums. Wurde die Anode weit von dem Drahtnetzdiaphragma zurückgeschoben, so wurde zwar der Schaum durch das Netz gehindert, in den Kathodenraum überzutreten, aber da sich in diesem Falle Zwischenpole bildeten (wie im Versuch 2), so entstanden beträchtliche Schaummengen im Kathodenraum selbst. Wurde die Anode ganz nahe an das Diaphragma gerückt, so war dieses nicht imstande, den Schaum zurückzuhalten.

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit für die weiteren Versuche mit Ätznatron zu einer runden Gefäßform überzugehen, bei welcher die Zwischenpolbildung nicht möglich ist.

### 4. Versuch.

Bei diesem Versuche wurde demgemäß ein konischer Eisentiegel von ca. 1 Liter Inhalt (Fig. 3) als Schmelzgefäß verwendet. Dem zur Trennung von Anode und Kathode unentbehrlichen Drahtnetzdiaphragma mußte natürlich eine entsprechende Form gegeben werden. Von der Herstellung einer komplizierten Einsenkvorrichtung für die Kathode wurde einstweilen noch abgesehen. Es kam vorerst einmal darauf an, den Anodenschaum von der Kathode fernzuhalten, und zweitens an dem Bügel der Rohrkathode so viel Natrium als geschlossenen Regulus anzusammeln, daß beim Ansaugen nur Natrium in das Rohr gehoben werden kann, denn das Erstarren von mitgerissener Schmelze würde einen Verschluß des Rohres und somit eine vorzeitige Unterbrechung des Versuches herbeiführen. Das Drahtnetzdiaphragma war in der Weise befestigt, daß es den Tiegel nicht berühren konnte. Der Tiegel sollte selbst die Anode bilden. Da aber in diesem Falle wasser- und sauerstoff-haltiger Schaum auch vom Boden aufsteigen und in den Kathodenraum gelangen würde, mußte die Beteiligung des Tiegelbodens als Anode verhindert werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß bloß der obere Teil des Tiegels in Asbestwolle eingebaut wurde, während der untere Teil der Abkühlung durch die Luft ausgesetzt war. Dieser untere, luftgekühlte Teil des Tiegels wurde zuerst mit geschmolzenem Ätznatron gefüllt. Erst als dieses vollständig erstarrt war, wurde der Tiegel vollständig aufgefüllt und mit der Elektrolyse begonnen. Die Stromstärke betrug ca. 50 Amp. Es gelang leider nicht, einen größeren Natriumregulus zu bekommen, da die Reaktion an der Kathode so heftig war, daß das Natrium, sobald sich einige Tropfen gesammelt hatten, zum Drahtnetz hinübergetrieben wurde und dort verbrannte. Sowohl im Anoden- als im Kathodenraum war eine kräftige Schaumbildung zu bemerken.

Der Verlauf des Versuches ließ deutlich erkennen, daß bezüglich der Elektrodenflächen ein Mißverhältnis bestand. Die Stromdichte an der Kathode, ca. 14 Amp. pro $cm^2$, war zu groß, die an der Anode zu klein. Das anodisch gebildete Wasser löste sich großenteils in der Schmelze und führte zu der heftigen Gasentwicklung an der Kathode, wodurch das Natrium gleich nach dem Entstehen wieder fortgerissen wurde.

5. Versuch.

Aus diesem Grunde wurde bei dem nun folgenden Versuch von einer Verwendung des Tiegels als Anode Abstand genommen und dafür zwei seitlich von der Kathode angebrachte, 1 mm starke Nickelbleche benützt; sie tauchten ca. 1 cm tief ein und hatten eine Elektrodenfläche von ca. 20 $cm^2$.

Um den Versuch beliebig lang fortsetzen zu können, wurde der Tiegel nur an seinem oberen Teil durch einen großen Brenner geheizt (Fig. 4). Bei der Elektrolyse mit 25—30 Amp. stellte sich eine mächtige Schaumentwicklung an der Kathode und Anode ein. Durch das Drahtnetz wurde der Kathoden- vom Anodenschaum sehr gut getrennt gehalten, was sich an dem Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenschaum, der ca. 1 cm betrug, erkennen ließ. Die Natriumtropfen wurden oft plötzlich in dem Kathodenschaum mit schönem Metallglanz sichtbar, verblieben einige Zeit ruhig an ihrer Stelle, um dann auf einmal den Metallglanz zu verlieren und mit einer raschen Bewegung unter dem Schaum zu verschwinden.

Der Grund, daß überhaupt an der Kathode eine Gasentwicklung stattfand, lag offenbar darin, daß die Schmelze noch nicht genügend entwässert war. Es wurde daher, um das Wasser möglichst zu entfernen, die Elektrolyse längere Zeit fortgesetzt und gleichzeitig stark geheizt. Schließlich verschwand das Schäumen an der Kathode gänzlich, nur in der Nähe der Anode war noch Schaumbildung vorhanden. Als die Stromstärke auf ca. 40 Amp. gesteigert wurde, traten plötzlich an der Kathode eigentümliche, glühende und rasch wechselnde Schlieren auf. Dieser Vorgang ist jedenfalls eine Folge sehr hoher Stromdichte. Durch die Heizung und durch die erwähnte hohe Stromdichte an der Kathode war die Schmelze auf eine so hohe Temperatur gebracht worden, daß eine Metallabscheidung nicht mehr stattfand. Um wieder Metallbildung zu bewirken, wurde die Temperatur der Schmelze, die nun sicher entwässert war, erniedrigt und außerdem durch tieferes Einsenken der Kathode die Stromdichte verringert. Mit sinkender Temperatur vermehrte sich die Anodenschaumbildung wieder, im Kathodenraum dagegen trat kein Schaum mehr auf, selbst als versuchsweise eine Stromstärke von 60 Amp. eingeschaltet wurde. Bei dieser Stromstärke stieg der Schaum im

Anodenraum um ca. ½ cm über das Niveau der Schmelze an der Kathode, doch konnte das Drahtnetz den Schaum vollkommen zurückhalten. Unter diesen Umständen verlief die Elektrolyse nach Erniedrigung der Stromstärke auf 30 –40 Amp. sehr schön. Trotzdem gelang es nicht, das Natrium in das Rohr hinaufzusaugen. Die Ursache zeigte sich nach Beendigung des Versuches. Der an der Kathode angebrachte Bügel war bei der hohen Stromdichte zerstäubt worden und abgefallen.

6. Versuch.

Es war bis jetzt nicht gelungen, einen einheitlichen Natriumregulus an der Kathode anzusammeln, der groß genug gewesen wäre, daß man an ein erfolgreiches Aufsaugen des Metalles in das Rohr hätte denken können. Die Ursache war in dem Umstand zu suchen, daß das an der Elektrolyse als Elektrode sich beteiligende Natrium fortwährend zerteilt und von der Kathode fortgetrieben wurde. Die verwendete Elektrodenform scheint also ungeeignet zu sein, das Natrium zusammenzuhalten. Es war anzunehmen, daß eine Kathode aus Drahtnetz das Natrium besser festhalten würde. Daher wurde statt des Bügels an dem Rohrende ein Drahtnetzzylinder angebracht, wodurch gleichzeitig die Kathodenfläche vergrößert resp. die Stromdichte verringert werden konnte. Die Rohrkathode wurde diesmal an eine Vorrichtung befestigt, die mittelst Spindel und Kurbel ein regulierbares Einsenken der Kathode ermöglichte. (Fig. 5.) Im übrigen verblieb die Anordnung wie beim vorhergehenden Versuch.

Das Ätznatron wurde mittelst der Gasfeuerung im Tiegel eingeschmolzen, etwas über den Schmelzpunkt erhitzt und hierauf mit der Elektrolyse begonnen. Eine Metallausbeute war in diesem Anfangsstadium infolge der hohen Temperatur als auch des hohen Wassergehaltes der Schmelze nicht zu erwarten. Nachdem dies etwa eine halbe Stunde fortgesetzt worden war, hörte das Schäumen an der Kathode auf. Das vom Ätznatron seit dem letzten Versuch angezogene Wasser war somit vertrieben. Nun wurde die Temperatur allmählich vermindert, wobei die Metallabscheidung sichtlich besser wurde. Der als Kathode verwendete Drahtnetzzylinder erfüllte die Erwartungen sehr gut und funktionierte vorzüglich. Das in den Maschen des Drahtgeflechtes sich bildende

Natrium vereinigte sich rascher im Innern des Zylinders als wie außen. Sobald sich nun dort eine größere Kugel gebildet hatte, schlüpften auch die an der äußeren Seite entstandenen Natriumkugeln infolge der Wirkung der Oberflächenspannung durch das Drahtnetz hinein und vereinigten sich mit dem Regulus. Ein gelindes Heben und Senken mittelst der Einsenkvorrichtung, ja sogar schon eine leise Erschütterung beschleunigte wesentlich die Vereinigung und das Hineinschlüpfen der Natriumtropfen. Schließlich füllte der Regulus den ganzen Innenraum aus und ragte noch etwas durch das Netz heraus. Trotzdem die Schmelze sich in heftiger Wirbelbewegung befand, konnte die Ablösung von Tropfen nicht beobachtet werden. Es hatte sich in kurzer Zeit ein Regulus von ca. 3 cm Durchmesser gebildet, der nach Herausheben der Elektrode mit einem Löffel herausgeschöpft wurde.

### 7. Versuch.

Dieser Versuch bildete bloß eine Wiederholung des vorhergehenden mit der Abänderung, daß die Anodenfläche durch Heben der beiden Nickelbleche verkleinert wurde, um dadurch die Vertreibung des Wassers, das die Schmelze seit dem letzten Versuch wieder neuerdings angezogen hatte, zu erleichtern. Der Versuch wurde in folgender Weise durchgeführt: Zuerst wurde mittelst der Gasfeuerung das Ätznatron geschmolzen und noch eine halbe Stunde weiter erhitzt, dann die Elektrolyse begonnen und eine möglichst hohe Anodenstromdichte an der Oberfläche der Schmelze hergestellt. Dadurch, daß der Schaum ganz an der Oberfläche entsteht, hat das Wasser besondere Gelegenheit zu entweichen, insbesondere, da dieser Teil der Schmelze infolge hoher Stromdichte noch stark erhitzt wird. Nachdem die Schmelze entwässert war, wurde die Temperatur vermindert, worauf die Metallabscheidung begann. In kurzer Zeit war wieder ein ebenso schöner Regulus beisammen wie beim vorhergegangenen Versuch. Das Rohr wurde eingesenkt und ein Saugversuch unternommen. Beim gelinden Ansaugen verschwand alsbald der Regulus im Rohr. Das Manometer zeigte einen kleinen Unterdruck an. Auf einmal fiel das Natrium jedoch wieder aus dem Rohr heraus, da dieses offensichtlich zu weit war. Der Umstand, daß man nicht sehen konnte, ob mit dem Natrium auch Schmelze eingesaugt wird,

machte ein genau richtiges Ansaugen zur Unmöglichkeit. Auf jeden Fall aber müßte die angesammelte Natriummenge noch viel größer sein, bevor sich ein derartiges Absaugen erfolgreich durchführen läßt.

### 8. Versuch.

Der letzte Versuch hat gezeigt, daß die Erzeugung und Ansammlung einer kleinen Natriummenge leicht gelingt, daß jedoch diese Quantität für ein ungestörtes Absaugen des Metalls noch zu klein war. Die Ansammlung etwas größerer Mengen scheint auf besondere Schwierigkeiten zu stoßen und ist bei den angeführten Versuchen noch nicht gelungen. Da anzunehmen ist, daß das Drahtnetz darauf einen großen Einfluß ausübt, mußte durch eine Anzahl von Versuchen diejenige Form und Dimension der Drahtnetzkathode gefunden werden, die für die Ansammlung größerer Natriummengen die geeignetste ist.

Um das Absaugen besser beobachten zu können und auch bei kleineren Natriummengen durchführbar zu machen, konstruierte ich für diese Versuche außerdem noch eine mit der Kathode verbundene besondere Absaugvorrichtung. Der Apparat (Fig. 6) bestand aus einem Eisentiegel, der als Ansammlungsgefäß für das Metall dienen sollte und am Boden und auf der Seite durchbohrt war. In die Bodenöffnung ist ein eisernes Rohr eingeschweißt worden, welches 7 cm nach unten und 3,5 cm in den Tiegel ragte. Der untere Teil des Rohres wurde mit einem Heizdraht (mit Asbest beklöpelter 1 mm starker Nickeldraht) umwickelt und zum Schutze dieser Heizung ein zweiter unten durchbohrter Tiegel übergeschoben. Durch ein auf dem Rohr eingeschnittenes Gewinde wurde der Schutztiegel festgehalten; außerdem diente das Gewinde auch zur Befestigung der Kathodendrahtnetze. An der seitlichen Bohrung des Sammeltiegels war ein eisernes Rohr angelötet, welches mit der Saugvorrichtung verbunden werden konnte. Um den Tiegel luftdicht zu verschließen und in das Innere desselben sehen zu können, war der Tiegelrand durch einen aufgelöteten Ring verstärkt und mittels eines zweiten Ringes, der mit Schrauben befestigt war, eine Glimmerscheibe eingedichtet. Als Dichtungseinlage wurde Asbestpapier verwendet, das mit Paraffinöl getränkt war. Der Tiegel wurde vor Beginn des Versuches mit Paraffinöl (Sdp.

ca. 260°)beschickt, welches das Natrium vor Oxydation schützen sollte.

Als erste Kathodenform wurde ein ringförmiger Eisenkamm benützt, der auf folgende Weise hergestellt war. In einem eisernen Ring, der mittelst einer Brücke an dem Aufsaugrohr befestigt werden konnte, war ein Kranz von Eisenstiften eingesetzt. Das erwartete Hineinschlüpfen des abgeschiedenen Natriums blieb nun bei dieser Vorrichtung ganz aus. Ich kehrte daher wieder zur Verwendung von Drahtnetzen zurück.

Es wurden ca. 10 Drahtnetzsorten auf ihr Verhalten geprüft. Da diese Versuche rasch aufeinander folgen und, um ein vergleichendes Urteil zu erhalten, unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt werden mußten, wurde auf das Aufsaugen vorläufig verzichtet. Die Drahtnetzzylinder wurden daher nicht an die Aufsaugvorrichtung, sondern in einfachster Weise an der Einsenkvorrichtung befestigt.

Um den richtigen Durchmesser des Zylinders zu ermitteln, wurde eine Drahtnetzelektrode angefertigt, die sich nach unten konisch verengte. Durch verschieden tiefes Einsenken zeigte sich, daß bei einem Durchmesser von ca. 17 mm die Natriumansammlung und Vereinigung am besten gelang. In dieser Größe wurden dann die verschiedenen Versuchszylinder angefertigt. Das Ergebnis dieser Versuche war, daß die engmaschigen Netze (bis 7,1 Öffnungen pro $cm^2$) schlecht, die gröberen hingegen (ca. 3,7—2,9 Öffnungen pro $cm^2$)* gut geeignet waren.

Bei der Ausführung dieser Versuche machte ich folgende Beobachtung: Wenn die Netze herausgehoben wurden, so verbrannten nach einigen Sekunden die anhaftenden Natriumtröpfchen unter Bildung einer dunkelgefärbten Schmelze, die sich in Wasser mit blutroter Farbe auflöst. Das Produkt ist eisensaures Natrium $Na_2FeO_4$. Besonders bei Anwendung der engmaschigen Netze ist die Bildung eine sehr reichliche. Während des Verbrennens tropft ein Teil der $Na_2FeO_4$ Schmelze ab und kann in einem Tiegel aufgefangen werden. Die anfangs blutrote wässrige Lösung dieser Schmelze nimmt bald eine braune Farbe an, unter Bildung eines braunen Niederschlages von Ferrihydroxyd.

* Bei Verwendung eines 1—1,5 mm starken Drahtes.

Nachdem nun durch die vorbeschriebenen Versuche die richtige Maschenweite festgestellt war, führte ich einen Versuch mit einer derartigen Drahtnetzelektrode aus, bei dem das gewonnene Natrium durch Aufsaugen gesammelt werden sollte. Nachdem die Schmelze wie bei früheren Versuchen vorher bei höherer Temperatur entwässert worden war, konnte nach Abkühlung auf eine für die Metallabscheidung günstige Temperatur die Elektrolyse mit ca. 30 Amp. vorgenommen werden. Das Natrium sammelte sich in dem Drahtzylinder und bedeckte nach einiger Zeit die innere Fläche vollständig. Nun wurde der Apparat tiefer eingesenkt und angesaugt. Da bei dieser Operation das angesammelte Natrium beim Tiefereinsenken der Kathode mit dem Drahtnetz nach unten gedrückt wurde, gelangte jedoch Schmelze in das Rohr und verstopfte es, bevor Natrium in den Sammeltiegel gelangt war.

Bei der Wiederholung des Versuches wurden die gemachten Erfahrungen berücksichtigt und das Einsenken ganz allmählich bewerkstelligt, so daß die Oberfläche der Schmelze innerhalb des Drahtnetzzylinders mit Natrium vollkommen bedeckt blieb. Es gelang auch diesmal einige sehr schöne Natriumkugeln in das Sammelbecken hinaufzusaugen. Jedoch ließ sich leider kein kontinuierlicher Betrieb erzielen, da es nicht möglich war, so langsam und gleichmäßig anzusaugen, daß nicht schließlich doch etwas Ätznatron mitgerissen wurde und ein Verschluß des Rohres eintrat.

Die technischen Schwierigkeiten bei der Durchführung der Aufsaugungsmethode waren leider nicht zu beseitigen, daher wurden weitere Versuche dieser Art nicht mehr ausgeführt. Da aber durch eine rasche Isolierung des gebildeten Natriums aus der Schmelze beträchtliche Verlustquellen vermieden werden können, so suchte ich noch auf eine andere Art die kontinuierliche Entfernung des elektrolytisch abgeschiedenen Natriums zu bewerkstelligen. Es bestand nämlich noch die Möglichkeit, anstatt das gebildete Natrium nach oben wegzusaugen, es durch ein isoliert durch den Tiegel geführtes Ablaufrohr einfach in dem Maße ablaufen zu lassen als es entsteht. Damit dies durchführbar ist, mußte dafür gesorgt werden, daß das Niveau der Schmelze auf eine bestimmte Höhe eingestellt werden kann, da es nicht möglich ist, das Ablaufrohr zu verstellen. Um dies

zu erreichen, konstruierte ich mir den in Fig. 7 abgebildeten Apparat.

Er bestand aus einem ca. 15 cm hohen eisernen Topf, dessen Boden in der Mitte eine runde Öffnung hatte, an die ein 20 cm langer Eisenrohrstutzen angeschweißt war. Durch ein seitlich angesetztes Eisenrohr stand dieser Schmelztopf mit einem kleineren eisernen Gefäß in Verbindung. Sämtliche Verbindungen wurden autogen verschweißt. Durch regulierbares Einsenken und Heben eines Senkkörpers in Form eines Eisentiegels konnte das Niveau der Schmelze beliebig eingestellt werden. In der Mitte des Schmelzgefäßes war durch den erwähnten Rohrstutzen das Ablaufrohr für das Natrium geführt. Es bestand aus einem dünnen Eisenrohr und war von dem Ansatzrohr durch erstarrtes Ätznatron eletrisch isoliert. Damit während der Elektrolyse das erstarrte Natriumhydroxyd nicht zum Schmelzen kommen kann, wurde das Rohr gekühlt und zwar nur so weit, daß das metallische Natrium noch geschmolzen bleibt. Als Kathode diente ein Zylinder aus Eisendrahtnetz, der mittelst einer Spindelvorrichtung in vertikaler Richtung zu verstellen war. Der Drahtnetzzylinder wurde aus demselben Material wie bei den früheren Apparaten angefertigt, hatte aber einen etwas größeren Durchmesser. Im Apparat befand sich außerdem noch der Diaphragmazylinder aus ganz dünnem Eisengeflecht. Die Anode bestand aus einem Reifen von Nickelblech, der unten zackenförmig ausgeschnitten war. Durch Einsenken dieses Zackenkranzes mittelst einer Schraubenvorrichtung war somit eine weitgehende Änderung und Regulierung der Anodenfläche möglich.

Da das Einschmelzen so großer Ätznatronquantitäten eine große Energiemenge erfordert, zumal der gekühlte Rohrstutzen, sowie die vielen in die Schmelze eintauchenden Metallteile sehr viel Wärme entziehen, mußte auf die Anbringung einer zweckentsprechenden Heizvorrichtung besonders Bedacht genommen werden. Um die Schmelze von den Seitenwänden aus möglichst gleichmäßig und gut regulierbar heizen zu können, wurde eine elektrische Widerstandsheizung angebracht. Da der Widerstand des Nickeldrahtes mit der Temperatur sehr stark ansteigt und nur eine bestimmte Spannung zur Verfügung stand, welche zur Erreichung der nötigen Stromstärke resp. der gewünschten Temperatur nicht genügte, wurde der Heizkörper in der Weise her-

gestellt, daß die Wicklung aus zwei Hälften bestand. Dies ließ sich dadurch sehr einfach erreichen, daß eine Stelle in der Mitte der Wicklung von der Isolation befreit und daran ein Kupferdraht befestigt wurde, der durch die Asbestumhüllung herausragte. Es waren also von außen die Enden und die Mitte der Heizwicklung zugänglich. Beim Anheizen wurden die beiden Enden der Wicklung mit den Polen der Batterie verbunden (Fig. 8 Schaltung I). Hatte sich nun der Apparat so stark erhitzt, daß der Widerstand des Heizdrahtes entsprechend gewachsen war, so wurde mittelst eines Umschalters (Fig. 8 Schaltung II) die Mitte der Wicklung mit dem einen, die beiden Enden mit dem andern Pole der Batterie verbunden. Bei dieser letzteren Schaltung konnte der vierfache Gesamtstromverbrauch und damit auch leicht die notwendige hohe Temperatur erreicht werden.

Nachdem der Apparat in der vorbeschriebenen Weise montiert war, wurde zunächst das zentrale Ablaufrohr mittelst Asbestschnur im untersten Teile des Rohrenstutzens befestigt und dann geschmolzenes Ätznatron eingegossen. Gleichzeitig wurde die Kühlung durch das um den Rohrstutzen gewickelte Bleirohr eingeschaltet, so daß das in diesen Rohransatz gefüllte Natriumhydroxyd rasch erstarrte und das Ablaufrohr in seiner Lage fixierte. Durch eine Isolationsprobe wurde noch konstatiert, daß zwischen Ablaufrohr und Rohrstutzen keine metallische Verbindung bestand. Schließlich wurde der Elektrolyseur mit geschmolzenem Ätznatron vollständig aufgefüllt. Als das Nachlassen der Schaumentwicklung nach längerer Elektrolyse auf eine vorgeschrittene Entwässerung hinwies, wurde die Heizung verringert, um die für die Metallabscheidung geeignete Temperatur zu erhalten. Die Kühlung des Rohrstutzens wurde in der Weise reguliert, daß die Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Ätznatrons, aber über dem Schmelzpunkt des Natriums (90°) blieb. Dies geschah durch entsprechende Einstellung des Wasserzuflusses, derart, daß aus dem Kühlrohr nur Dampf entwich, wodurch eine Abkühlung des unteren Rohrteiles unter 100° verhindert werden konnte.

Die Natriumbildung war anfangs eine gute; jedoch wollte es nur schwer gelingen, einen weiteren Zuwachs des Metalls zu erreichen, sobald einmal eine bestimmte Menge (1—2 ccm) vorhanden war. Meistens verschwand nach länger andauernder

Elektrolyse wieder ein Teil des ausgeschiedenen Metalles. Nur in seltenen Fällen war es erreicht worden, daß der Raum zwischen Drahtnetzelektrode und Ablaufrohr sich ringsum mit Natrium füllte. War dies gelungen, so wurde versucht, durch Heben des Niveaus der Schmelze mittelst des Einsenkgefäßes ein Ablaufen des Metalles durch das zentrale Rohr zu bewirken. Der Erfolg war in einer Reihe von Versuchen der, daß wohl ein Teil des gebildeten Natriums ablief, jedoch sehr bald auch Schmelze eindrang, bevor noch der Hauptteil des Natriums abgelaufen war, so daß das Rohr sich verstopfte. Das Natrium haftet nämlich ungemein gut an dem Drahtnetzzylinder und es gelingt sogar das Natriumniveau bis 1 cm über die Schmelze zu heben, wenn der Drahtnetzzylinder emporgezogen wird. Hebt man das Niveau der Schmelze, um das Ablaufen des Natriums zu bewirken, so spannt sich zuerst die Oberfläche des flüssigen Metalls trichterförmig um die Mündung des Ablaufrohres, bis schließlich plötzlich der Meniskus durchbrochen wird und das Natrium sich zu Kugeln sammelt, wobei es unvermeidlich ist, daß neben Natrium auch etwas von der viel leichtflüssigeren Schmelze abläuft.

Das Natrium scheint sich überhaupt, was seine Oberflächenspannung anbelangt, merkwürdig zu verhalten. Schmilzt man z. B. eine größere Natriummenge unter Paraffinöl zusammen und erhitzt noch weiter über den Schmelzpunkt, so vereinigen sich die durch Rühren erzeugten kleineren Kugeln nicht. Erst bei der Abkühlung, ganz nahe dem Erstarrungspunkt, bildet sich aus den kleineren Kugeln eine zusammenhängende Metallmasse.

Bei all diesen Versuchen wurde eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche die Ursache von Verlusten bei der Natriumabscheidung betrafen und mit denen anderer Forscher übereinstimmen. Bei längerer Berührung des Natriums mit der Schmelze nimmt seine Menge ab, sei es durch direkte Lösung, durch Emulsion oder durch Oxydation und Lösung des Oxydes. Die Höhe der Temperatur ist auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges von großem Einfluße. Hat die Temperatur eine bestimmte Höhe erreicht, so hört die Natriumabscheidung ganz auf. In der Nähe des Schmelzpunktes ist die Abscheidung des Metalles am größten. Von besonderer Bedeutung aber ist die Stromdichte an der Kathode: je größer die Stromdichte an der Kathode ist, desto kleiner wird

die Berührungsfläche des entstehenden Natriums mit der Schmelze sein, da die rasch entstehenden Tröpfchen sich sofort zu größeren vereinigen können, wobei die Metalloberfläche relativ verkleinert wird. Gleichzeitig wird aber an Stellen hoher Stromdichte die Temperatur erheblich gesteigert, wodurch die Verluste rasch zunehmen. Steigt die Temperatur so hoch, daß die Geschwindigkeit der Auflösung größer wird als die der Produktion, so wird das gebildete Natrium wieder verschwinden. Wenn es bei meinen Versuchen gelang, Natriummengen von 3—4 ccm in den Sammeltiegel zu bringen, so wurde dies nur dadurch erreicht, daß die Schmelze bis zur beginnenden Erstarrung abgekühlt und dann noch kurze Zeit mit 80 Amp. elektrolysiert wurde. Bevor die Stromwärme an der Kathode ihre schädliche Wirkung ausüben konnte, wurde das Metall isoliert. Leider verstopfte sich hiebei immer das Ablaufrohr, so daß eine Wiederholung des Vorganges und die Gewinnung größerer Mengen unmöglich wurde.

Zum Schlusse wurde noch ein Versuch unternommen, bei dem das Natrium dadurch aufgesammelt werden sollte, daß als Kathode ein kleiner Nickeltiegel angewendet wurde, über dessen Rand es in das Innere des Tiegels überlaufen konnte. Es ließ sich jedoch auch hier nicht verhindern, daß das zwei- bis dreifache Volumen Schmelze mit in den Tiegel überlief; dadurch wurde aber bewirkt, daß das Natrium infolge der hohen Temperatur verbrannte, resp. mit der Schmelze reagierte und in kurzer Zeit verschwand, was sich auch beim Überleiten von Wasserstoff nicht vollständig verhindern ließ.

## II. Abschnitt.

# Die Elektrolyse von Ätznatron- und Kochsalzgemischen.

In der Literatur sind keine Angaben darüber vorhanden, welche die Elektrolyse von Gemischen des geschmolzenen Ätznatrons mit Kochsalz betreffen. Es erschien aber wichtig genug, das Verhalten solcher Mischungen zu studieren und zu prüfen,

ob hiebei nicht die Natriumdarstellung verbessert werden könne.

Es wurden daher die Versuche mit Ätznatron ausgedehnt auf solche mit Gemischen desselben mit Kochsalz.

Der Gedanke, NaOH und NaCl Gemische zu elektrolysieren, begegnet bei der Ausführung einer Anzahl von Schwierigkeiten. So ist z. B. zu befürchten, daß es für eine derartige Elektrolyse überhaupt kein beständiges Gefäßmaterial mehr gibt, da die einzigen für die Ätznatronelektrolyse in Betracht kommenden Materialien, Eisen und Nickel, bei Gegenwart von Chlor nicht verwendet werden können. Auch ist es schwer ein geeignetes Elektrodenmaterial zu finden, da die genannten Metalle anodisch angegriffen werden können und Kohle bei Gegenwart von Alkalihydroxyd die Bildung von Carbonat bewirkt.

Um die für die Ausführung derartiger Versuche nötigen Anhaltspunkte zu gewinnen, war es notwendig, zuerst die Löslichkeit von Kochsalz in geschmolzenem Ätznatron zu ermitteln. Es kam hiebei natürlich gar nicht darauf an, die Löslichkeit genau zu bestimmen, da es sich nur darum handelte, sich über die Mengenverhältnisse und den Einfluß der Temperatur hierauf einigermaßen zu orientieren.

Die Durchführung dieser Untersuchungen ließ sich am einfachsten folgendermaßen bewerkstelligen: In einem Silbertiegel wurden 70 gr NaOH geschmolzen und durch kräftiges Erhitzen vollständig entwässert; hiezu wurde dann NaCl in Portionen von je 5 gr eingetragen und die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen beobachtet, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

Die Temperatur konnte an einem Quecksilberthermometer abgelesen werden, das aus Quarzglas hergestellt war und bei dem das Quecksilber unter einem Stickstoffgasdruck von 60 Atm. stand, wodurch ein Meßbereich von 300—700° ermöglicht wurde. Das Instrument war in eine Nickelhülse eingebaut und konnte daher ohne Gefahr in die Schmelze eingesenkt werden. Wenn auch die absolute Genauigkeit keine große ist, sowohl wegen der großen Wärmekapazität des Instrumentes als auch wegen der raschen Wärmeableitung durch die Metallhülse, so wird doch ein hinreichend gutes Bild des Temperaturverlaufes geboten.

| NaOH | NaCl | Erstarrungstemperatur | Sonstige Beobachtungen | Sättigungstemperatur |
|---|---|---|---|---|
| 70 g | 5 g | 305° | Das Kochsalz löst sich unter heftigem Spratzen klar auf. Nach kräftigem Erhitzen und darauffolgender langsamer Abkühlung wurde die Temperatur beobachtet, bei welcher Trübung durch Ausfallen des Kochsalzes eintrat. Diese Temperatur lag nahe am Erstarrungspunkt und zwar zirka bei . . . . . | 310° |
| 70 g | 10 g | 310° | Die Trübung trat ein bei zirka . . . | 320° |
| 70 g | 15 g | 310° | Die Trübung trat ein bei zirka . . . | 325° |
| 70 g | 20 g | 310° | Die Trübung trat ein bei zirka . . . | 328° |
| 70 g | 25 g | 310° | Die Trübung trat ein bei zirka . . . | 330° |
| 70 g | 30 g | 310° | Die Trübung trat ein bei zirka . . . | 332° |
| 70 g | 35 g | 310° | Die Trübung trat ein bei zirka . . . | 380° |
| 70 g | 40 g | 310° | Die Schmelze wurde stark erhitzt. Trotzdem die Temperatur bis auf 550° gesteigert wurde, war die Schmelze auch bei dieser Temperatur, obwohl ganz leichtflüssig, noch von kleinen Salzkristallen getrübt. Beim Abkühlen fiel immer mehr und mehr Salz aus, bis zirka bei 530° ein ganz dicker Brei entstand, der jedoch erst bei 310° vollständig fest wurde. | |
| 70 g | 45 g | 310° | Bei 340° wurde die Schmelze fast klar; bei längerem Erhitzen bis auf 500 und 600° begann Kochsalz auszufallen. Die Menge des ausgeschiedenen Kochsalzes nahm bei fortschreitender Erhitzung langsam, bei Abkühlung sehr rasch zu. | |
| 70 g | 50 g | 310° | Die Schmelze löste das Salz auf und blieb hiebei leichtflüssig; wurde jedoch nicht vollständig klar. Erhitzen auf 580° ergab keine Klärung, sondern schließlich eine weitere Verstärkung der Trübung durch Salzkristalle. | |

Nach den vorliegenden Untersuchungen ist die Menge des in dem Ätznatron gelösten Kochsalzes durchaus nicht gering; so vermag die Ätznatronschmelze über 330° 30 % Kochsalz aufzulösen. Besonders merkwürdig sind die Resultate bei den letzten 3 Chloridzusätzen, wo ein Erhitzen über eine bestimmte Temperatur keine weitere Lösung, sondern sogar ein Ausfallen von Kochsalz bewirkte. Dieses sonderbare Verhalten macht es wahrscheinlich, daß die große Löslichkeit zum Teil von dem mit dem Kochsalz zugeführten Wassergehalt herrührt und daß nach der Abgabe des Wassers infolge der hohen Temperatur die Löslichkeit wieder geringer wird.

Es war nun das nächstliegende, die Elektrolyse einer Lösung von Kochsalz in geschmolzenem Ätznatron auszuführen, besonders zu dem Zweck, um festzustellen, ob eine Entladung von Chlorjonen an der Anode, also eine Chlorabscheidung in irgend einer Form stattfindet.

Es lagen folgende Möglichkeiten vor: Für den Fall, daß Chlor überhaupt abgeschieden wird, konnte dieses entweder gasförmig entweichen, in welchem Falle aber auch ein energischer Angriff der Metallanode zu erwarten war, oder die alkalische Schmelze konnte das Chlor sofort binden unter Bildung von Chlorat und eventuell auch Perchlorat. Ob eine Chlorentwicklung ersterer Art stattfand, konnte durch einfache Gewichtskontrolle der Anode festgestellt werden, während der zweite Fall durch Analyse der Schmelze zu konstatieren ist.

Die Versuche wurden in einem eisernen Schmelztiegel von 7 cm oberer Weite ausgeführt, der gleichzeitig als Elektrode diente. Die zweite Elektrode war ein Blechstreifen aus Eisen bezw. auch aus Nickel. Da es wichtig war, nicht nur das anodische, sondern auch das kathodische Verhalten dieser Metalle festzustellen, so wurden je zwei gleiche Versuche ausgeführt, wobei der Metallstreifen einmal als Kathode, das andere Mal als Anode eingeschaltet war. Bei dem ersten Versuchspaar bestand die Schmelze aus 25 g Kochsalz und 75 g Ätznatron. Bei dem zweiten aus je 50 g Kochsalz und Ätznatron. Es war also die Menge des vorhandenen Kochsalzes sehr stark verschieden.

I. Versuchspaar.

1. Versuch.

25 g NaCl + 75 g NaOH

Zeit: 10 Minuten Strom: 12 Amp.

Kathode: Eisenblechstreifen, Gewicht: 11,957 g
Nach der Elektrolyse „ 11,934 g
Gewichtsverlust 0,023 g

Anode: Der Tiegel.

Verlauf: Bei höherer Temperatur ruhig, jedoch keine Natriumbildung. In der Nähe der Erstarrungstemperatur zahlreiche Explosionen und Bildung von Natriumkugeln.

2. Versuch.

25 g NaCl + 75 g NaOH
Zeit: 10 Minuten Strom: 12 Amp.
Kathode: Der Tiegel
Anode: Eisenblechstreifen, Gewicht: 11,961 g
Nach der Elektrolyse „ 11,957 g
Gewichtsverlust 0,004 g

Verlauf: Schaumbildung; häufige Explosionen; kleine Natriumtröpfchen in lebhafter Wirbelbewegung.

II. Versuchspaar.

3. Versuch.

50 g NaCl + 50 g NaOH
Zeit: 10 Minuten Strom: 12 Amp.
Kathode: Eisenblechstreifen, Gewicht: 9,170 g
Nach der Elektrolyse „ 9,163 g
Gewichtsverlust 0,007 g

Anode: Der Tiegel.

Verlauf: Natriumbildung schlecht, nur hie und da kleine Tröpfchen; Explosionen sehr wenig; der Tiegel nicht merklich angegriffen.

4. Versuch.

50 g NaCl + 50 g NaOH
Zeit: 10 Minuten Strom: 12 Amp.
Kathode: Der Tiegel.
Anode: Eisenblechstreifen, Gewicht: 9,163 g
Nach der Elektrolyse „ 8,603 g
Gewichtsverlust 0,560 g

Verlauf: Ruhig. Die Schmelze war wie beim vorhergehenden Versuch nicht mehr dünnflüssig,

sondern ein dicker Salzbrei. Nach dem Entfernen der Schmelze fand sich am Boden des Tiegels metallisches Natrium, vermengt mit einer dunkelgefärbten Kruste, vor. Die Anode war entsprechend dem starken Gewichtsverlust an mehreren Stellen stark angegriffen.

Die Gewichtsbestimmung des bei dem ersten Versuchspaar als Probe-Elektrode verwendeten Eisenblechstreifens ergab, daß bei der Schaltung desselben als Kathode ein Verbrauch von 0,023 g, bei der als Anode ein solcher von 0,004 g eingetreten war. Aus dem letzteren Wert ergibt sich ohne weiteres, daß eine anodische Chlorentwicklung nicht stattgefunden haben kann, denn angenommen es würde das Chlor vollständig zur Reaktion mit Eisen verbraucht worden sein, so müßte der Gewichtsverlust 2,08 g betragen haben. Merkwürdig ist, daß bei der Verwendung des Eisenblechstreifens als Kathode ein größerer Gewichtsverlust als bei der anderen Schaltung eintrat. Die Beobachtungen, die ich bei der Elektrolyse machte, dürften darauf hinweisen, daß hiebei eine geringe Verstäubung eingetreten war.

Der vierte Versuch weist gegenüber dem analogen zweiten Versuch des ersten Versuchspaares einen sehr starken Verbrauch des anodischen Eisenblechstreifens auf. Er beträgt 0,560 g, d. i. also ungefähr der vierte Teil des nach dem Faradayschen Gesetz berechneten, maximal möglichen Eisenverbrauches durch eine Chlorabscheidung. Es liegt nahe, diesen Unterschied auf die Zusammensetzung der Schmelze zurückzuführen; denn die Schmelze enthält beim vierten Versuch bedeutend mehr Kochsalz als bei dem analogen zweiten Versuch.

Die eigentliche Ursache konnte jedoch höchstens darin liegen, daß bei dem vierten Versuch eine größere Menge von ungelöstem Kochsalz zugegen war, während ein nennenswerter Unterschied im Gehalt der beiden Schmelzen an gelöstem Kochsalz nicht angenommen werden kann, da beide mit Natriumchlorid gesättigt waren.

Durch spätere Versuche hat sich in der Tat herausgestellt, daß diese Vermutung zutrifft.

Außerdem habe ich einen 5. Versuch unternommen, um den Nachweis einer eventuellen Chloratbildung zu führen. Dabei wurde als Anode ein Nickelblechstreifen verwendet. Die Schmelze

wurde zunächst mit 30 % Kochsalzgehalt hergestellt, im Laufe des Versuches jedoch so viel Chlorid nachgetragen, daß die Hälfte des Tiegels mit ungelöstem Salz gefüllt war. Überdies wurde, um die Chloratbildung möglichst zu begünstigen, die Elektrolyse 1½ Stunden fortgesetzt.

5. Versuch. (Zur Probe auf Chloratbildung.)

Zeit: 1 Stunde 30 Minuten Strom: 12 Amp.

Kathode: Der Tiegel.

Anode: Ein Nickelblechstreifen.

Verlauf: Der äußere Verlauf der Elektrolyse war ähnlich wie bei den vorigen Versuchen. Es traten fortwährende Explosionen auf; auch war wenig Natrium bei der Oberfläche zu beobachten. Chlorgeruch konnte nicht wahrgenommen werden.

Nach Unterbrechung des Versuches wurde die Schmelze zerkleinert und eine größere Anzahl Proben aus verschiedenen Stellen in Wasser gelöst, um die Untersuchung auf Chlorat bewerkstelligen zu können. Diese geschah mit schwefelsaurem Diphenylamin, welches bekanntlich schon mit geringsten Chloratmengen Blaufärbung gibt. Zwei bis drei Tropfen einer konzentrierten Lösung wurden mit einigen ccm konzentrierter Schwefelsäure verdünnt und mit der wässrigen Lösung der einzelnen Proben überschichtet. Es ließ sich in keinem Fall Blaufärbung beobachten. Zur Sicherheit führte ich dann jedesmal die Gegenprobe mit einem Tropfen verdünnter Chloratlösung aus.

Die letzte Elektrolyse wurde wiederholt mit der Abänderung, daß die Dauer auf 2½ Stunden und die Stromstärke von 12 auf 20 Amp. erhöht wurde. Die Anode war wiederum ein Nickelblechstreifen, der diesmal gewogen wurde, um den durch die Elektrolyse eintretenden Gewichtverlust feststellen zu können. Dem Elektrolyten aus 70 g Ätznatron und 30 g Kochsalz wurde auch hier eine größere Salzmenge zugesetzt.

6. Versuch.

Zeit: 2 Stunden 30 Minuten Strom: 20 Amp.

Kathode: Der Eisentiegel.

| | | |
|---|---|---|
| Anode: | Nickelblechstreifen, Gewicht: | 4,2705 g |
| Nach der Elektrolyse | „ | 4,2620 g |
| | Gewichtsverlust | 0,0085 g |

Verlauf: wie beim vorhergehenden Versuch.

Die Prüfung der Schmelze auf Chlorate ergab abermals die vollständige Abwesenheit derselben; außerdem beweist der geringe Gewichtsverlust von 0,0085 g, daß eine Chlorabscheidung nicht stattgefunden haben kann. Bedenkt man die lange Dauer des Versuches und die hohe Stromstärke, so erscheint der Gewichtsverlust außerordentlich klein, denn er beträgt pro 120 Amp. — Minuten, derselben Strommenge, wie sie bei Versuch 1—4 verwendet wurde, nur 0,00034 g Ni.

Bei den meisten stark kochsalzhaltigen Elektrolysen, wo der Tiegel als Kathode verwendet wurde, fand sich am Boden des Tiegels eine schwer schmelzbare Kruste vor, die relativ beträchtliche Mengen von Natrium eingeschlossen enthielt. Offenbar war das Metall durch das ausgefallene Kochsalz verhindert worden, in die Höhe zu steigen. Diese Beobachtung brachte mich auf den Gedanken, die Elektrolyse in der Weise anzuordnen, daß durch eine Decke von Kochsalz das entstehende Natrium geschützt wird, so daß es weder mit dem Elektrolyten, noch mit dem Luftsauerstoff reagieren kann. Um eine Elektrolyse in dieser Art auszuführen, war es selbstverständlich nötig, den Tiegel als Elektrode auszuschalten und eine besondere Kathode anzuwenden, die, von unten her isoliert, durch ein an den Tiegel angeschweißtes Ansatzrohr in den 8 cm weiten Eisentiegel eingeführt werden mußte (Fig. 10). Zur Isolation der Kathode sollte Kochsalz dienen. Ich führte diese Operation in der Weise aus, daß die Elektrode an ihrem unteren Ende mit Asbestschnur umwickelt und zentral in das Rohr eingesetzt wurde, so daß der Asbest das Rohr vollständig verschloß. Darauf wurde Kochsalz im Rohr eingefüllt und mit einer kräftigen Gebläseflamme geschmolzen. Der Tiegel selbst wurde zunächst zur Hälfte mit gut getrocknetem Kochsalz und dann mit einer kochsalz-gesättigten Ätznatronschmelze vollgefüllt. Diese gesättigte Schmelze war vorher in einem anderen Tiegel vorbereitet worden. Um die Schmelze flüssig zu erhalten, wandte ich Gasheizung an. Die Stromstärke für die Elektrolyse betrug 10—25 Amp.

Der Verlauf war sehr unruhig. Es traten fortwährend kleine Explosionen auf. Durch die hohe Stromdichte an der Kathode, resp. durch die Hitze und starke Bewegung an dieser Stelle, die das Kochsalz wegwirbelte, bildete sich sofort ein Kanal mit dünnflüssiger Schmelze, durch den das Natrium aufstieg. Dadurch

kam es in Berührung mit der Anode, an der es verbrannte und auch Knallgas zur Explosion brachte, das sich aus dem anodischen Sauerstoff und dem kathodischen Wasserstoff an der Oberfläche bildete.

Daraus folgt, daß das nicht gelöste Kochsalz einen genügenden Schutz gegen das Aufsteigen nicht bewirkt und daß die Stromdichte an der Kathode zu groß war, wodurch die Erhitzung zu stark wurde. Es wurde aus diesem Grunde auf die Stabkathode eine runde Platte aufgesetzt und der Zwischenraum zwischen dieser Elektrode und dem Tiegelboden mit Kochsalz aufgefüllt und eingeschmolzen. Der Effekt dieser Anordnung trat deutlich zutage, vor allen Dingen entstanden keine Explosionen mehr und das Natrium blieb der Hauptsache nach unter dem Salzbrei liegen. Auch bei diesem Versuch ergab die Prüfung der Schmelze die Abwesenheit von Chloraten. Bei einem weiteren Versuch wurde außerdem auch die Metallplatte mit einer Platte aus geschmolzenem Kochsalz überdeckt und zur Verhinderung der Zwischenpolbildung die innere Wand des Tiegels mit geschmolzenem Kochsalz ausgekleidet. Die Elektrolyse ließ sich zwar durchführen, doch wurde infolge der Überhitzung an einigen Stellen die Kochsalzplatte bald zerstört; und auch die Bekleidung der Tiegelwandung hielt nur kurze Zeit Stand.

Bei all den erwähnten Versuchen, mit Ausnahme des Versuches 4, fand ein nennenswerter Verbrauch der Anode nicht statt; auch wurde niemals Chloratbildung beobachtet. Es war daher eine Entladung der Chlorionen nicht eingetreten.

Sollte aber die Elektrolyse einer solchen Mischung von Kochsalz und Ätznatron technisch verwertbar sein, so mußte die Elektrolyse unbedingt in der Weise verlaufen, daß an der Anode Chlor entsteht, d. h. daß nur das Kochsalz elektrolythisch verbraucht wird, während das Ätznatron im Elektrolythen unverändert verbleiben sollte. Es war daher wichtig, die Bedingungen so zu ändern, daß es zu einer Chlorentwicklung an der Anode kommt.

Nur bei Versuch 4 war Chlorbildung eingetreten. Da bei diesem Versuch die Menge des ausgeschiedenen Kochsalzes verhältnismäßig groß war, erschien es plausibel, daß für die Chlorbildung ein großer Gehalt an Kochsalz günstig sein könnte; deshalb wurde ein weiterer Versuch ausgeführt, bei welchem während

der Elektrolyse die Menge des Kochsalzes mehr und mehr vergrößert und zur Anreicherung des Kochsalzgehaltes der Schmelze auf höhere Temperatur erhitzt wurde.

Der Versuch wurde in dem gleichen Tiegel wie die Versuche 1 –6 ausgeführt. Nachdem das Ätznatron durch längeres Schmelzen im Tiegel entwässert war, wurde Kochsalz zugegeben und ein Strom von 20 Amp. eingeschaltet. Durch den Kochsalzzusatz nahm die Schmelze, trotzdem die Heizung verstärkt wurde, schließlich breiartige Konsistenz an. An der Anode fand Gasentwicklung statt, ohne daß Chlorgeruch auftrat.

Nachdem keine neuen Erscheinungen zu beobachten waren, wurde die Heizung wieder gemäßigt, wodurch die Masse sich noch mehr verdickte und nahezu fest wurde. Plötzlich trat in der Umgebung der Anode eine starke Erhitzung und dadurch veranlaßt ein Flüssigwerden des Schmelzgutes ein, wodurch sich ein scharf umgrenzter, schwachglühender Tümpel um die Anode bildete. Gleichzeitig erfolgte an der Anode eine kräftige Gasentwicklung. Der Geruch ließ unzweifelhaft erkennen, daß Chlor entstand. Durch die Chlorentwicklung wurde natürlich die Nickelelektrode in wenigen Minuten vollständig aufgelöst.

Die hohe Temperatur an der Anode, die also die notwendige Bedingung für die Chlorbildung darstellt, war durch die hohe Stromdichte hervorgerufen worden, wo das als Stromleiter wirkende Ätznatron von festem Kochsalz aufgesaugt war. In dem Umkreis um die Anode, als die Stromdichte, die nach der Kathode zu ständig abnimmt, eine genügend hohe Temperatur erzeugte, bildete sich der erwähnte schmelzflüssige und glühende Tümpel.

Ähnlich wird der starke Angriff auf die Anode bei dem Versuch 4 zu erklären sein, nur daß dort nicht die genügend hohe Stromdichte vorhanden war, um so einen Schmelztümpel an der Anode zu bilden und daß nur ab und zu bei mangelhaftem Kontakt der Anode mit dem Salzbrei stellenweise und vorübergehend Chlorabscheidung eintrat. Für diese Auffassung spricht auch das Ansehen der Anode nach jenem Versuch, die sehr unregelmäßig verteilte Narben zeigte.

Aus diesem Verhalten ergab sich also die wichtige Tatsache, daß die Abscheidung von Chlor aus dem in der Ätznatronschmelze gelösten Kochsalz nicht erfolgt, so lange nicht eine hohe Temperatur erreicht ist, die dem Schmelzpunkt des Kochsalzes nahe

kommt. Die Erzeugung einer derartigen Temperatur läßt sich leicht durch eine genügend hohe Stromdichte an der Anode bewirken, und was das Wichtigste ist, allein auf die Anode beschränken, wenn man die Schmelze durch Kochsalzzugabe so verdickt, daß eine erhebliche Temperaturerhöhung an der Kathode infolge Wärmeaustausches durch Strömung ausgeschlossen ist. Dadurch wurde ein also Weg gezeigt, wie eine Elektrolyse von Kochsalz mit Natriumgewinnung möglich ist, ohne daß hiebei ein besonderes Isolationsmaterial verwendet werden müßte.

Nach dem vorliegenden Ergebnis ist zur Durchführung eines derartigen Versuches nur nötig, an der Anode genug Kochsalz zuzugeben und die Stromdichte an derselben so hoch zu halten, daß ein Teil des Salzes in der Umgebung der Anode vollkommen schmilzt. Dadurch wird die Konzentration der Chlorionen an der Anode eine sehr hohe, die der Hydroxylionen eine entsprechend geringe. Diese heiße Anodenzone wird durch das ungeschmolzene mit Ätznatron durchtränkte Kochsalz begrenzt und bildet gewissermaßen die Anodenzelle. Dieser Salzbrei wird durch ein feines Drahtnetz aus Eisen zusammengehalten. Das außerhalb des Drahtnetzes befindliche flüssige Ätznatron muß auf einer Temperatur gehalten werden, bei der für die Abscheidung des Natriums die günstigsten Bedingungen vorhanden sind. Da an der Anode unter diesen Umständen kein Wasser entstehen kann, so lassen sich auch die Natriumverluste, die aus der Einwirkung des Natriums auf Wasser sonst resultieren, vermeiden. Das an der Anode entstehende Chlor bildet gleichzeitig ein wertvolles Nebenprodukt. Als Material für die Elektrolyse würde eigentlich nur Kochsalz zuzuführen sein, da das Ätznatron ständig regeneriert wird.

$$\begin{array}{cccc} Cl' & Na^{\cdot} & \rightarrow \leftarrow & OH' \quad Na^{\cdot} \\ \downarrow & & & \downarrow \end{array}$$

Bevor an einen derartigen Versuch in größerem Maßstab herangegangen werden konnte, mußten noch einige technische Fragen insbesondere bezüglich des Materials und der Form der Anode durch Vorversuche gelöst werden. Es ist selbstverständlich, daß eine Metallanode unbrauchbar ist, da sie mit Chlor sofort reagiert und das Bad mit dem betreffenden Metallchlorid verunreinigt. Die bei den vorigen Versuchen verwendete Nickelanode mußte daher ersetzt werden durch eine Elektrode, die bei Temperaturen von 800—900° der Einwirkung von Chlor standhält.

Als Material konnte nur Graphit, Kohle und eventuell Magnetit* (geschmolzenes Eisenoxyduloxyd) verwendet werden. Von den beiden ersteren Materialien hatte Graphit den Vorzug, da es sich gegen die zwar geringen, aber doch nicht unwirksamen Mengen von Hydroxyd im Anodenraum widerstandsfähiger zeigte wie Kohle.

Bei diesen Vorversuchen wurde ein eiserner Tiegel als Kathode benützt, in welchem ein Sack aus feinem Eisendrahtgeflecht aufgehängt war. Dieses Drahtgefäß wurde mit Kochsalz gefüllt. In der Mitte des Apparates war bei den ersten Versuchen ein Kohlestab von 12 mm Durchmesser verstellbar angebracht, der bei Beginn des Versuches ca. 1,5 cm in das Salz eintauchte. In den äußeren leeren Zwischenraum wurde das Ätznatron eingegossen und da das Niveau des Salzes im Drahtzylinder hiebei stark abnahm, noch Kochsalz in den Anodenraum eingefüllt. Die Elektrode wurde hierauf mit der Stromquelle verbunden, Stromdurchgang erfolgte aber erst, nachdem das Ätznatron, vom Kochsalz angesaugt, bis an die Anode gelangt war. Mit der Zunahme der Leitfähigkeit stieg die Stromstärke allmählich bis auf 30 Amp., wodurch die Temperatur schnell soweit erhöht wurde, daß sich an der Anode ein schwach glühender Tümpel von geschmolzenem Kochsalz ausbildete. Als noch weiterhin Kochsalz zugeführt wurde, hörte die Benetzung der Kohle auf; es traten zwischen derselben und der Salzmasse unzählige rasch wechselnde kleine Lichtbögen auf, welche eine kräftige Heizung und vollständige Schmelzung der Umgebung der Anode bewirkten. Nach einiger Zeit trat wieder plötzlich unter kräftiger Chlorentwicklung Benetzung ein.

Die Scheidung zwischen Salzbrei und Ätznatron durch das Drahtgeflecht gelang nur sehr mangelhaft, insbesondere der Boden des Drahtnetzkorbes ließ Salz hindurch, weshalb sich nach einiger Zeit auch der Kathodenraum mit Salzbrei füllte.

Da bei diesem Versuch das Kohlenstäbchen ziemlich stark angegriffen wurde, führte ich noch einige weitere gleiche Versuche mit Graphitanoden aus, welche sich besser hielten. Aus diesen Versuchen ergaben sich die folgenden Direktiven für einen Versuch in größerem Maßstab:

* Mit diesem Material, das von der Fabrik Griesheim-Elektron hergestellt wird, konnte ich leider keine Versuche anstellen, da es mir nicht zur Verfügung stand.

Als Anodenmaterial ist Graphit zu wählen, da es weniger angegriffen wird als Kohle. Zweitens soll das Gefäß einen gekühlten Boden besitzen, damit das Kochsalz nicht durch einen Drahtnetzboden in den Kathodenraum fallen kann. Dadurch wird gleichzeitig verhindert, daß der Boden des Schmelzgefäßes ebenfalls als Kathode oder als Zwischenpol beteiligt ist. Denn nur in diesem Falle fungiert bloß die Peripherie des Gefäßes als Kathode so daß eine richtige Stromverteilung sich erreichen läßt.

Der Apparat wurde demgemäß folgendermaßen eingerichtet: An ein eisernes rundes Gefäß von 15 cm Durchmesser und 8 cm Höhe, dessen Wand nach unten etwas konisch zusammenlief, wurde mittelst autogener Schweißung ein doppelter Boden mit zwei Rohransätzen als Ein- und Ausfluß in der aus Fig. 11 ersichtlichen Form angesetzt. In dem Gefäße wurde hierauf ein Zylinder aus feinstem Eisendrahtnetz von 10 cm Durchmesser so aufgehängt, daß das Gefäß gerade noch nicht berührt wurde. Die 2,5 cm starke Graphitanode war am untern Ende auf 1 cm Durchmesser zugedreht worden; sie war in einem Kohlenhalter befestigt, mit dem sie durch eine Spindel in der Achse des Gefäßes auf und ab bewegt werden konnte. Beim Füllen des Apparates wurde zunächst eine Lage gut getrocknetes, feinkörniges Kochsalz in dem inneren Zylinder eingefüllt und die Kühlung eingeschaltet, während in einem besonderen Gefäß unterdessen Ätznatron eingeschmolzen, entwässert und so lange mit Kochsalz versetzt wurde, bis sich ein beträchtlicher Bodensatz gebildet hatte. Nun wurde ein kleiner Teil dieser Schmelze eingegossen, welcher sofort erstarrte und dadurch sowohl den Drahtnetzzylinder in seiner Lage fixierte wie auch den Salzraum unten abschloß. Nun wurde der innere Zylinder vollends mit dem vorbereiteten Kochsalz aufgefüllt, wobei die Anode ca. 2½ cm tief in das Salz eingebettet blieb. Der Tiegel wurde als Kathode, der Graphitstab als Anode eingeschaltet und eine Spannung von 45 Volt angelegt. Der Zufluß des Kühlwassers wurde stark verringert und der freie Raum des Tiegels mit Ätznatron gefüllt. Da die Ätznatronschmelze aber nur langsam vom Kochsalz aufgesaugt wurde und zu erstarren drohte, bevor Stromschluß eingetreten war, mußte auch Schmelze zur Vermittlung des Kontaktes in den Anodenraum eingegossen werden. Diese Maßregel hatte den gewünschten Erfolg und das Ampèremeter zeigte einen

Strom von 12 Amp. an, während die Spannung auf 40 Volt herabfiel. Um das an die Anode gebrachte Hydroxyd wieder möglichst durch Kochsalz zu verdrängen, wurden weitere Mengen von Salz an die Anode gebracht. Allmählich steigerte sich der Strom auf 25 Amp. und an der Anode bildete sich ein Tümpel von geschmolzenem Kochsalz. Die Spannung betrug nun 25 Volt. Leider war es bei diesem Versuch nicht möglich gewesen, die Stromstärke über den angegebenen Betrag zu steigern, ohne gleichzeitig die Spannung zu erhöhen, weil der Stromdurchgang zu spät erfolgte, als bereits ein Teil der äußeren Schmelze erstarrt war. Eine Erhöhung der Spannung aber hätte nur eine Steigerung der Stromstärke an jenen Stellen bewirkt, die ohnehin schon die Stromleitung besorgten, während die gleichmäßige Verteilung der Stromführung auf diese Weise nicht erreichbar war. Auch mit einem Brenner gelang es nicht, die Gleichmäßigkeit der Schmelze wieder herzustellen, da die Erwärmung nicht von allen Seiten gleichzeitig erfolgen konnte. Der Versuch mußte daher vorzeitig unterbrochen werden. Soviel hatte er aber gezeigt, daß an der Anode Chlorentwicklung eintrat und die Bildung von metallischem Natrium in reichlichen Mengen erfolgte. Die Anode war merklich angegriffen; eine Folge der zu großen Ätznatronmenge an dieser Stelle.

Wenn dieser Versuch den gewünschten Verlauf nicht genommen hatte, so lag dies allein daran, daß die Inbetriebsetzung nicht in zweckmäßiger Weise erfolgt war. Besonders hatte sich der Mangel einer Vorrichtung unangenehm bemerkbar gemacht, durch die der obere Teil der Tiegelwand vor Beginn der Elektrolyse nach Belieben erwärmt werden könnte, um das Ätznatron trotz der Kühlung des Tiegelbodens geschmolzen zu halten.

Die Apparatur wurde also ergänzt durch einen Gasbrenner, bestehend aus einem kreisförmig gebogenen Rohr, das den oberen Teil des Tiegels umfing und mit vielen kleinen Öffnungen versehen war, deren Stichflämmchen sich gegen den oberen Teil des Tiegelrandes richteten.

Um bei dem Versuch auch die Chlorentwicklung feststellen zu können, wurde eine Gasrohrleitung in die nächste Nähe der Anode geführt, die an eine Wasserstrahlsaugpumpe angeschlossen war. Das Anodengas wurde durch eine Gaswaschflasche hindurch-

gesaugt, die mit einer vollkommen chlorfreien Lösung von Natriumhydroxyd gefüllt war.

Der Versuch wurde diesmal mit ganz besonderer Sorgfalt in Gang gesetzt. Damit die Schmelze im Kathodenraum nicht zu schnell erstarrt, wurde schon vor Beginn des Versuches der Tiegel mittelst der neuen Heizvorrichtung in seinem oberen Teil kräftig vorgewärmt unter gleichzeitiger schwacher Kühlung des Bodens. Hierauf wurde, wie beim ersten Versuch, der Drahtnetzzylinder durch eine Schichte erstarrter Schmelze unten verschlossen und in seiner Lage festgelegt und dann Salz eingefüllt, jedoch noch nicht gleich bis zur Höhe des normalen Niveaus, sondern 1,5 cm tiefer. Die Anode tauchte etwa ½ cm in das Salz ein, das fest zusammengedrückt wurde. Das Kochsalz sowohl als auch die Ätznatronschmelze waren in gleicher Weise wie beim vorangegangenen Versuch vorbereitet worden. Nachdem die Elektroden unter eine Spannung von 45 Volt gesetzt waren, wurde die Ätznatronschmelze eingefüllt, bis die Schmelze fast so hoch stand wie das Salz. Nach einigen Minuten war die Schmelze bis zur Anode vorgedrungen und das Ampèremeter zeigte einen zunächst noch schwachen Strom von wenigen Amp. an, der langsam anstieg. Als 15 Amp. erreicht waren, wurde damit begonnen, Kochsalz in den Anodenraum nachzufüllen, hiebei wurde die Wärmeentwicklung im zentralen Teil sichtlich stärker und es trat dunkle Rotglut auf. Durch das Nachfüllen des Kochsalzes stieg das Niveau desselben im inneren Zylinder allmählich höher. In der Mitte hatte sich ein schöner glühender Tümpel um die Anode gebildet, dessen Durchmesser etwa die Hälfte des Zylinderdurchmessers betrug. Die Stromverteilung war diesmal vorzüglich gelungen und hielt auch während des ganzen Versuches an. Die Stromstärke war schließlich auf 45 Amp. gestiegen, wobei die Spannung 15 Volt betrug. Die Elektrolyse verlief leider nicht gleichmäßig genug. Nach einiger Zeit ließ die Chlorentwicklung nach; wenn nun in den Anodentümpel Kochsalz eingetragen wurde, so nahm die Chlorentwicklung wieder zu, was sich durch den starken Geruch bemerkbar machte. Bei zu großer Kochsalzmenge hörte jedoch die Benetzung der Anode auf und es trat, ebenso wie bei den Vorversuchen, eine große Anzahl kleiner wechselnder Fünkchen um den Anodengraphitstab auf, wobei sich die Spannung auf 30 Volt erhöhte, während die Stromstärke auf 10 Amp. herunterging. Der anodische

Teil der Schmelze wurde infolge dieser kräftigen Lichtbogenheizung sehr gut durchgeschmolzen. Der Tümpel gewann in diesem Stadium an Gleichmäßigkeit und Hitze und verkleinerte hiebei seinen Umfang. Es bildete sich eine scharfe Grenze zwischen der glühenden Schmelze und dem Salzbrei. Nach der Unterbrechung der Kochsalzzugabe trat bald wieder von selbst plötzliche Benetzung der Anode ein.

Der Versuch hat gelehrt, daß also Zugabe von Kochsalz an der Anode die Chlorbildung zwar erhöht, aber in empfindlichster Weise die Benetzung stört. Ohne genügende Kochsalzzufuhr hingegen tritt Hydroxydanreicherung im Anodentümpel ein, eine Folge der höheren Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen. Damit ist aber ein starker Verbrauch der Anode und eine Beeinträchtigung der Chlorbildung verknüpft, während die Benetzung begünstigt wird.

Für die Elektrolyse war es am besten, wenn das Salz am inneren Drahtzylinder etwa um 2 cm höher stand als die Schmelze im äußeren Raum. Man könnte auch daran denken, die Salzmasse noch weiter zu erhöhen, um so das Herüberwandern der Hydroxylionen zu erschweren, doch dürfte dann das Drahtnetz zu einem Zwischenleiter werden und die Natriumbildung verschlechtern.

Als nach einstündigem Betrieb der Versuch beendet wurde, ließ die Schmelze beim Zerschlagen erkennen, daß die Verteilung der Stromlinien durchaus in der gewünschten Weise, insbesondere nach allen Richtungen hin gleichmäßig erfolgt war. Desgleichen konnte die gewollte Wirkungsweise der Bodenkühlung konstatiert werden. Die Prüfung der Natriumhydroxydlösung, durch die das Anodengas geleitet worden war, brachte den Nachweis einer beträchtlichen Chlorabscheidung, da sich in der Lösung Hypochlorit in großer Menge vorfand. Auch Proben aus der Schmelze wurden untersucht. Sie enthielten in der nächsten Umgebung der Kohle vorwiegend Chlorid, etwas Kohlensäure und etwas Ätznatron, jedoch keine Chlorate. Im übrigen Anodenraum wurde das gleiche, nur etwas weniger Kohlensäure gefunden. Die Kohlensäure rührt natürlich von der Oxydation der Kohle durch die Entladung der Hydroxylionen her.

Die Natriumabscheidung ist bei diesem Versuch keine so günstige gewesen, wie dies mit Rücksicht darauf erwartet wurde, daß unter den obwaltenden Umständen eine anodische Wasser-

bildung nicht eintritt. Bei Beginn der Elektrolyse zeigte sich bei diesen Versuchen wohl eine sehr kräftige Natriumbildung, insbesondere war dies bei dem ersten Versuch der Fall, wo die Stromdichte wegen des teilweisen Einfrierens eine etwas höhere und die Temperatur sehr nahe am Schmelzpunkt war. Bei dem zweiten Versuch, der einen viel längeren Verlauf nahm, kam es mehrmals vor, daß die Temperatur im Kathodenraum etwas zu hoch stieg und das Natrium dann sofort verschwand. Je öfter sich diese Erscheinung ereignete, desto träger verlief die weitere Natriumabscheidung. Besonders erwähnt muß noch werden, daß eine Schaumbildung im Kathodenraum nicht eintrat, woraus geschlossen werden kann, daß die Schmelze also vollständig wasserfrei geblieben war.

Die bei der Elektrolyse gemachten Beobachtungen gaben Veranlassungen, die Frage nach den Ursachen der schlechten Natriumausbeuten näher zu prüfen. Es hat den Anschein, als ob die Erhöhung der Temperatur während des Schmelzprozesses einen größeren Einfluß auf das Verschwinden des Natriums als bei den reinen Hydroxydschmelzen hat. Die geringere Oxydierbarkeit in der reinen Hydroxydschmelze könnte dadurch erklärt werden, daß neben Natrium Wasserstoff entsteht, welcher das Natrium umgibt und die Einwirkung des Sauerstoffes zum mindesten verzögert. Auch erscheint es möglich, daß sich bei der Oxydation zunächst $Na_2O_2$ bildet, welches wieder neue Natriummengen unter Bildung von $Na_2O$ oxydieren kann und dadurch weitere Verluste bedingt. Es war nicht im Rahmen dieser Arbeit gelegen, die sich mehr auf die Feststellung der technischen Verhältnisse bezog, diese Fragen zu einer sicheren Lösung zu bringen. Ich habe aber dennoch versucht über diese Dinge einige Aufschlüsse zu erhalten und zu erfahren, in welcher Weise metallisches Natrium in Berührung mit Natriumhydroxyd und bei Luftzutritt reagiert. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Natrium in geschmolzenes Ätznatron eingetragen, das erhaltene Produkt in Wasser gelöst und die dabei entstehenden Gase untersucht worden sind.

Der erste Versuch wurde bei Luftzutritt durchgeführt. Reinstes Natriumhydroxyd wurde in einen Silbertiegel eingeschmolzen und so lange kräftig erhitzt, bis die Schmelze vollständig klar wurde, um sie zu entwässern. Dann wurden einige ccm

reines Natrium eingetragen. Das geschmolzene Natrium wurde sofort von der Tiegelwand angezogen und umgab die Schmelze in Form eines Ringes. Schon nach kurzer Zeit konnte eine Verminderung der Natriummenge beobachtet werden. Stellenweise zeigte das Metall einen gelben Anflug; im übrigen war es mit einer grauen Haut bedeckt. Nach einiger Zeit war das Natrium verschwunden. Als die Schmelze fast bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt war, wurde sie in eine eiserne Rinne eingegossen, wo sie in Stangenform erstarrte. Am Boden des Tiegels blieb eine bereits erstarrte Masse zurück, die auch schon äußerlich durch ihre dunkelgraue Farbe von der schwachgelblichen, bereits in die Rinne gegossenen Schmelze zu unterscheiden war. Der dunkelgefärbte Teil der Schmelze wurde wieder bis zum Schmelzen erhitzt und ebenfalls in Stangen gegossen. Die beiden Proben wurden sofort gesondert in Glasröhren luftdicht verschlossen.

Sowohl die gelblich gefärbten wie die dunklen Produkte zeigten beim Übergießen mit Wasser eine Gasentwicklung. Es wurden mehrere Methoden versucht, die bei der Reaktion sich bildenden Gase aufzufangen, um sie gasanalythisch zu untersuchen. Die nachfolgend beschriebene Methode erwies sich als die geeignetste. Die dazu verwendete Apparatur bestand aus einer großen flachen 4 cm hohen Glasschale mit ebenem Boden und einer über 1 m langen, 1,5 cm weiten Glasröhre, die an einem Ende ein wenig trichterförmig erweitert und am anderen eine dickwandige Kapilare ausgezogen war, die mit Schlauch und Quetschhahn verschlossen werden konnte. Diese Glasröhre wurde nun zunächst mit destilliertem Wasser gefüllt, der Quetschhahn für einen Augenblick geöffnet, so daß sich auch die Kapilare mit Wasser füllte und dann so viel Wasser nachgegossen, bis der Meniskus sich über den Rand des Rohres hinauswölbte. Hiebei hing das Rohr mit seinem aufgeweiteten Rand in einer Gabel in gleicher Höhe mit der Schale und konnte mit einem Griff herausgehoben werden.

Nun wurde dem Aufbewahrungsgefäß rasch eine Probe in Stangenform entnommen, in das Rohr gestoßen, das gleich mit dem Daumen verschlossen und in die Glaswanne umgestülpt wurde. Das Rohr wurde hier so nahe an den Boden gesetzt, daß die Probe nicht aus dem Rohr herausfallen konnte, was bei der Stangenform und dem engen Rohrdurchmesser leicht erreichbar

ist ohne die Flüssigkeitszirkulation, durch die die schwere Lauge am Ende des Rohres fortgeschafft wird, zu stören.

Die bei diesem Vorgehen zu gewärtigenden Fehler sind deshalb minimal, weil beim Einstoßen der Probe in das mit Wasser gefüllte Glasrohr diese sofort auf den Boden des Rohres sinkt noch bevor eine sichtbare Gasentwicklung begonnen hat und die zuerst entstehenden Gasblasen wegen ihrer Kleinheit nur langsam aufsteigen. Bevor die Gasblasen also am oberen Ende des Rohres ankommen, ist das Rohr längst in die Glaswanne gestülpt. Sollte, was sich übrigens bei geschickter Handhabung leicht vermeiden läßt, beim Verschließen des Rohres mit dem Daumen etwas Luft mit eingeschlossen werden, so würde sich diese bei der nachfolgenden Gasanalyse aus dem Stickstoffgehalt bestimmen und in Abrechnung bringen lassen. Aus der Gewichtsabnahme des Aufbewahrungsgefäßes ergibt sich die Menge der angewandten Substanz.

| Probe | Beschaffenheit | Substanzmenge | Gasmenge | Gasentwicklung pr. g. | % O | % H | % $Na_2O_2$ | % Na |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Farbe: gelbl. grau blieb am längsten geschmolzen | 1,6169 g | 1,2 ccm | 0,75 ccm | 27,7 | 72,3 | 0,12 | 0,9 |
| 2. | Farbe: dunkelgrau spezifisch schwerer und schwerer schmelzbar. Bei der Gasentwicklung werden dicke, schwarze Flocken abgelöst, die sich als metallisches Ag erweisen. | 2,1770 g | 25,2 ccm | 11,58 ccm | 100 | — | 6,98 | — |

Das bei den dunklen Proben enthaltene Silber rührt natürlich von dem Angriff des Natriums auf den Silbertiegel her, der auch an den Stellen, die mit dem Natrium in Berührung waren, sich stark korrodiert erwies. Auffällig war bei diesen Gasbestimmungen, daß die Partien der Schmelze, bei denen die reichste Flockenbildung, also ein hoher Silbergehalt beobachtet wurde, die stärkste Gasentwicklung zeigten. Es scheint also, als ob das Silber die

Reaktionen des Natriums beeinflußt hätte. Um daher eine solche Wirkung des Silbers auszuschließen, wurde bei dem zweiten Versuch ein eiserner Tiegel verwendet. Durch Fraktionieren nach den Schmelzpunkten wurden vier Proben von verschiedenem Aussehen gewonnen, die auch eine verschiedenartige Gasentwicklung bei der Reaktion mit Wasser gaben. Auch in diesem Falle war eine dunklere Substanz am Boden des Tiegels, doch war die Gasentwicklung nicht besonders groß. Die Resultate der Analysen dieser Gase sind nachstehend mitgeteilt.

| Probe | Beschaffenheit | Substanzmenge | Gasmenge | Gasentwicklung pr. g. | % O | % H | % $Na_2O_2$ | % Na |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Farbe: gelb; oberste Schicht leicht schmelzbar | 12,6260 g | 17,7 ccm | 1,42 ccm | 8,45 | 91,5 | 0,07 | 0,23 |
| 2. | Farbe: rotbraun | 5,7636 g | 22,6 ccm | 3,92 ccm | 5,3 | 94,7 | 0,13 | 0,67 |
| 3. | Farbe: grünlich grau | 9,2517 g | 2,4 ccm | 0,26 ccm | 33,3 | 66,6 | 0,05 | 0,03 |
| 4. | Farbe: schwarz; schwerer schmelzbarer Bodensatz; bedeutend weniger vorhanden wie bei der ersten Schmelze | 7,5985 g | 17,4 ccm | 2,29 ccm | 77,6 | 22,2 | 1,07 | 0,09 |

Ein analoger Versuch, bei dem aber nach Möglichkeit der Luftzutritt vermieden war, wurde in einem kleineren Nickeltiegel ausgeführt. Der Tiegel wurde fast bis an den Rand mit Ätznatron gefüllt, das Natrium eingetragen und sogleich mittelst eines eisernen Deckels verschlossen. Bei niederer Temperatur schien die Lösung sehr langsam vor sich zu gehen und als nach einer halben Stunde einmal rasch nachgesehen wurde, war noch immer ein Teil des Natriums zugegen; nach langem Erhitzen verschwand es jedoch auch vollständig. Es wurde wieder versucht, einige Proben von einander zu trennen. Zwischen den beiden ersten

Proben zeigte sich jedoch kein Unterschied. Von dem schwarzen Bodensatz hatte sich nur sehr wenig gebildet. Der überschüssige Rest der Proben 1 und 2 wurde im Nickeltiegel neuerdings eingeschmolzen und ohne weiteres Natrium zuzugeben bei vollem Luftzutritt 2 Stunden lang kräftig erhitzt. Das Ergebnis der Untersuchung dieser letzteren Probe ist unter Probe 4 der nachstehenden Tabelle angeschlossen.

| Probe | Beschaffenheit | Substanzmenge | Gasmenge | Gasentwicklung pr. g. | %O | %H | $\%Na_2O_2$ | %Na |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Farbe: grünlich grau | — | —* | — | 2,7 | 97,3 | – | |
| 2. | Farbe: grünlich grau | 4,2472 g | 23,8 ccm | 5,60 | 2,9 | 97,1 | — | 0,10 |
| 3. | Farbe: schwarz | 9,0187 g | 5,4 ccm | 0,59 | 11,1 | 88,9 | — | 0,04 |
| 4. | Farbe: dunkelgrau (aus Probe 1 und 2 durch langes Erhitzen bei Luftzutritt) | 3,7070 g | 1,0 ccm | 0,27 | 30,0 | 70,0 | — | 0,01 |

Als ein unerwartetes Ergebnis der mitgeteilten Untersuchungen muß es bezeichnet werden, daß die meisten Proben neben einer Wasserstoffentwicklung auch eine Sauerstoffentwicklung bei der Reaktion mit Wasser aufweisen, was auf eine gleichzeitige Gegenwart von Natrium und Natriumsuperoxyd hindeuten würde. Allerdings ist der Prozentgehalt der Schmelze am Natrium sowohl als auch an Natriumsuperoxyd ein sehr geringer, demgemäß müßte die Hauptmenge des Natriums sich in Form von $Na^2O$ in der Schmelze vorfinden. Die Bildung von Natriumoxyd durch die Reaktion von Natrium auf Ätznatron nach der Gleichung $2NaOH + 2Na = 2Na^2O + H^2$ kann nur unter Wasserstoffentwicklung stattfinden; auch ist dazu eine gewisse hohe Temperatur erforderlich. Unter den hier vorliegenden Umständen scheint aber diese Entstehungsart nicht der Fall zu sein; denn wenn ca. 3—7 g Natrium in der Schmelze gelöst werden unter Bildung von $Na^2O$, so müßten hiebei etwa 1500 ccm Wasserstoff frei

* Konnte wegen eines Gasverlustes nicht bestimmt werden.

werden. Eine Gasmenge, die sich der Beobachtung wohl nicht entzogen haben kann, da der Versuch nur etwa 10—25 Minuten gedauert hat. Auch bei größter Aufmerksamkeit ließ sich eine Gasentwicklung um das Metall nicht bemerken. Der zur Bildung von $Na^2O$ benötigte Sauerstoff muß daher aus der über der Schmelze befindlichen Luft stammen. Wie diese Versuche zeigen, findet in der Tat eine sehr kräftige Oxydation des Natriums durch die Luft statt und es ist wahrscheinlich, daß die geringen Ausbeuten bei der Elektrolyse der chloridhaltigen Schmelze hierauf zurückzuführen ist, um so mehr als das Natrium wahrscheinlich zu $Na^2O^2$ oxydiert und durch weiteres Natrium wieder zu $Na^2O$ reduziert wird.

## III. Abschnitt.

# Die Elektrolyse von Ätznatron im Vakuum.

Hatten die vorangegangenen Versuche die in die Schmelze gegangenen Endprodukte bei der Einwirkung von Natrium auf Natriumhydroxyd unter verschieden starkem Luftzutritt nachgewiesen, so war es doch nicht möglich, sich daraus ein sicheres Bild der Vorgänge zu schaffen, weil etwas sehr wichtiges, nämlich die Veränderungen in den über der Schmelze befindlichen Gasen, nicht beobachtet werden konnten. Bei einer Durchführung der Elektrolyse von Ätznatron im Vakuum hingegen war die Möglichkeit gegeben, in die Vorgänge mit Hilfe der Beobachtung der Veränderungen im Gasraum einen Einblick zu gewinnen. Die Schaffung einer für solche Versuche geeigneten Apparatur bot sicherlich viel Schwierigkeiten, da folgende Bedingungen erfüllt werden mußten: Das Schmelzgefäß mußte aus Eisen oder Nickel bestehen und möglichst gleichmäßig erwärmt werden können. Da der Apparat evakuiert werden sollte, mußte er vollständig dicht schließen und dem Außendruck widerstehen können. Man sollte die Vorgänge im Tiegel sehen können, und wenn der Tiegel die eine Elektrode bildet, mußte die zweite isoliert eingeführt werden. Das Öffnen und neuerliche Verschließen des Apparates zwischen den einzelnen Versuchen sollte keine Schwierigkeiten bieten.

Es gelang, einen Apparat zu bauen, der allen diesen Anforderungen entsprach (Fig. 12). Aus 2 mm starkem Eisenblech wurde mittelst autogener Schweißung ein zylinderförmiger Tiegel von 14 cm Höhe und 5,6 cm Durchmesser hergestellt und ca. 1 cm unter dem oberen Rande ein Kühlmantel mit Zu- und Abfluß

angeschweißt, so daß der obere Teil des Tiegels kräftig gekühlt werden konnte. Vom unteren Rande bis nahe an den Kühlmantel wurde eine elektrische Widerstandsheizung aus 2 mm starkem Nickeldraht montiert. Der Tiegel wurde oben durch ein weites Glasrohr abgeschlossen, das halbkugelförmig endete und mit seinem unteren Rande gerade in den Tiegel paßte, wo es 1 cm tiefer auf einem vorspringenden Kranz aufsaß. Die Einführung der Elektrode sowie das Absaugen der Gase resp. die Entnahme von Gasproben konnte durch ein an der Spitze dieser Glasglocke aufgesetztes Glasrohr mit zwei seitlichen Ansätzen bewerkstelligt werden. Da der obere Rand des Tiegels kühl gehalten werden konnte, selbst wenn der Tiegel mittelst der elektrischen Heizung bis zur dunklen Rotglut erhitzt wurde, war die Möglichkeit gegeben, die Verbindung von Glasglocke und Schmelztiegel mit Kautschuk zu dichten. Ein Stück eines 5 cm weiten Kautschukschlauches aus bestem Gummi wurde über den unteren Teil der Glasglocke und über den Rand des Eisentiegels gezogen. Sowohl auf dem Glas wie auf dem Eisen wurde diese Gummimanschette mit Draht festgebunden, wobei ein ringsum untergelegter Blechstreifen mit dünn ausgeschlagenen Enden das Einschneiden verhinderte. Nachdem die Gummimanschette mit Glyzerin befeuchtet worden war, erwies sich die Dichtung vollständig. Die Einführungsstelle des Elektrodeneisenstabes, der das aufgesetzte Glasrohr fast ganz ausfüllte, konnte mit einem Stück Druckschlauch, der über Glasrohrende und Eisenstab gezogen wurde, luftdicht abgeschlossen werden. Diese sowie sämtliche übrigen Ansatzstellen von Gummischläuchen wurden mit Glyzerin benetzt. Von den beiden seitlichen Ansätzen des Glasrohres, durch das die Elektrode eingeführt war, führte der eine zur Saugpumpe, der ein Rückschlagventil und ein Drei-Weg-Hahn vorgeschaltet war, der andere über ein T-Rohr, das ein Manometer mit dem Apparat in Verbindung setzte, und einen Glashahn zu einer Quecksilberbürette, die zur Entnahme von Gasproben bei niederem Druck diente.

Der Tiegel wurde nun etwa 3 cm hoch mit geschmolzenem, entwässerten Ätznatron angefüllt und in der beschriebenen Art verschlossen, die Heizung sowie Kühlung eingeschaltet und unter beständigem Absaugen kurze Zeit elektrolysiert, um eine vollständige Entwässerung herbeizuführen. Allmählich sank hiebei der Druck auf 11 mm. Hierauf wurde der Apparat erkalten

gelassen, das Vakuum abgesperrt und einen halben Tag gewartet. Die Druckzunahme betrug nach dieser Zeit nur 4 mm. Bei der neuerlichen Evakuierung wurde ein Mindestdruck von 10 mm erreicht und etwa eine Stunde lang erhalten; dann wurde abgesperrt und eine Stunde gewartet. Da während dieser Zeit der Druck vollständig konstant blieb, so konnte der Apparat als dicht betrachtet und mit den Versuchen begonnen werden.

Das Ätznatron wurde zum Schmelzen gebracht und allmählich höher erhitzt. Die Schmelze schäumte von Zeit zu Zeit leicht auf, ohne daß sich der Druck steigerte. Es trat also eine Gasentwicklung nicht ein. Erst bei noch stärkerem Erhitzen trat allmählich eine am Manometer deutlich erkennbare Gasentwicklung auf. Es wurde nun versucht, mit der Quecksilberbürette eine Gasprobe zu entnehmen, da jedoch hiebei immer nur kleine Gasmengen entnommen werden können, mußte eine besondere Vorrichtung konstruiert werden, durch welche die bei der Senkung der Quecksilberbürette gewonnene kleine Gasmenge in eine Sammelflasche gedrückt und durch entsprechend häufige Wiederholung die notwendige Gasmenge aus dem Apparat gepumpt werden kann. Hiezu war nur notwendig, einen Drei-Weg-Hahn vor die Bürette zu schalten, der es gestattete, einmal den Apparat mit der Bürette und dann wieder die Bürette mit einer Gasrestflasche in Verbindung zu setzen. Die Gasrestflasche bestand aus einem Erlenmeyerkolben, in welchem ein weites Glasrohr bis an den Boden reichte, das oberhalb des Flaschenhalses eine weite Kugel trug, die in ein Kapillarrohr endigte und mit Kapillarschlauch und Quetschhahn geschlossen werden konnte (s. Fig. 12). Für die Ausführung der Untersuchung mußte eine größere Anzahl solcher Flaschen in Verwendung kommen. Um ein leichtes Wechseln der Flaschen zu ermöglichen, war an den Drei-Weg-Hahn noch ein Stück Kapillarschlauch mit einem Quetschhahn, hierauf ein Stück Kapillarglasrohr und an dieses erst die Flasche, die wieder ihren eigenen Quetschhahn hatte, angeschlossen. Auf diese Weise war es möglich, während eines Versuches eine große Zahl von Gasproben zu gewinnen und für die nachfolgende Untersuchung aufzubewahren. Diese Änderung in der Apparatur wurde während des laufenden Versuches durchgeführt, indem bloß die Leitung zur Bürette abgesperrt wurde. Bei der Wiedereinschaltung war es unvermeidlich, daß die in dem Rohr und Schlauch befindliche

Luft in den Apparat gelangte, was sich bei der später angegebenen Analyse der ersten Gasprobe bemerkbar machte. Der Druck im Apparat wurde mit der Saugpumpe sogleich wieder auf 10 mm reduziert.

Beim Absperren des Vakuums machte sich eine langsame stetige Drucksteigerung bemerkbar. Nun wurde damit begonnen, eine Gasprobe zu entnehmen. Um die kleinen Gasmengen aus der Bürette in die Gasflasche drücken zu können, ohne daß Quecksilber in die Flasche gelangte, wurde zunächst Wasser aus der Flasche in die Bürette herübergesaugt. Nachdem genügend Wasser über dem Quecksilber stand, wurde der Quetschhahn geschlossen und das Niveaurohr so tief als möglich gesenkt. Dann wurde der Hahn umgestellt und nach erfolgtem Druckausgleich zwischen Apparat und Bürette gleich wieder in seine frühere Stelle gebracht. Beim Heben des Niveaurohres blieb in der Bürette nur eine kleine Gasblase, die beim Öffnen der Quetschhähne in die Gasrestflasche gedrückt wurde, wobei natürlich noch etwas Wasser aus der Bürette in die Flasche übertrat. Wenn nach oftmaliger Wiederholung dieses Vorganges das Wasser über dem Quecksilber fast ganz in die Flasche herübergedrückt war, wurde wieder von neuem aus der Flasche Wasser in die Bürette zurückgenommen. Es genügte, das Niveaurohr zu senken und das ganze bereits angesammelte Gas in die Bürette herüber zu nehmen, worauf man beliebig viel Wasser nachströmen lassen konnte. Wurde das Niveaurohr gehoben, so trat das Gas zuerst in die Flasche zurück, während das Wasser in der Bürette zurückbehalten und das Absaugen wieder in der geschilderten Weise fortgeführt werden konnte. Es gelang nun, bei ca. 45 mm Druck auf diese Weise 42,4 ccm Gas abzusaugen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

4,3 ccm O entsprechen 20,7 ccm Luft
15,5 „ H
22,6 „ N hievon sind 16,4 ccm als Luft berechnet, der Rest an N beträgt daher 6,2 ccm.

Dies ergibt also:

| | | |
|---|---|---|
| 20,7 ccm | Luft | = 48,8 % |
| 15,5 „ | H | = 36,6 % |
| 6,2 „ | N | = 14,6 % |
| 42,4 ccm | | 100,0 % |

Es ist also bereits ohne Elektrolyse eine Wasserstoffentwicklung und ein Verbrauch des vorhandenen Luftsauerstoffes festzustellen. Da von der zur Entwässerung vorgenommenen Elektrolyse jedenfalls noch Natrium in der Schmelze vorhanden war, konnte die Wasserstoffentwicklung aus der Reaktion $2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$ stammen, um so mehr als die Temperatur jedenfalls eine hohe war. Der Verbrauch des Luftsauerstoffes erklärt sich ebenfalls aus der Anwesenheit des Natriums, mit dem es sich verbunden hat. Der hohe Luftgehalt des abgesaugten Gases rührt nur davon her, daß kurz vor der Gasentnahme, bei der Einschaltung des Drei-Weg-Hahnes, Luft in den Apparat gelangt war.

Da das zur Füllung der Gasrestflaschen nötige Wasser auch in frisch destilliertem Zustand immer Luft enthält, gab es dieselbe an das Vakuum ab. Um dieser Störung möglichst enthoben zu sein, wurde jedesmal, wenn neues Wasser in die Bürette genommen wurde, das gelöste Gas durch Senken des Niveaurohres ausgetrieben und nach Abschalten der Flasche durch den Quetschhahn hinausgedrückt. Die Temperatur im Schmelzapparat wurde inzwischen langsam erniedrigt, und nachdem eine halbe Stunde lang auf 11 mm evakuiert worden war, wurde bei einer Temperatur, bei der die Schmelze noch im ganzen Tiegel flüssig war, die Elektrolyse mit 10 Amp. bei 3 Volt begonnen.

Im Laufe von 10 Minuten stieg der Druck zunächst rasch, dann immer langsamer, bis auf 20 mm, blieb auf dieser Höhe einige Minuten stehen und fiel dann ganz langsam auf 16 mm; nach weiteren 10 Minuten auf 12 mm, wo er wieder längere Zeit konstant blieb. Als der Strom auf 30 Amp. verstärkt wurde, stieg der Druck im Laufe von 5 Minuten auf 30 mm und blieb dort konstant. Nun wurde wieder die Saugpumpe in Tätigkeit gesetzt, worauf der Druck sogleich auf 14 mm sank. Nach dem Absperren der Pumpe stieg er jedoch in kurzer Zeit wieder auf 30 mm hinauf. Mittelst der Quecksilberbürette wurden nun in diesem Stadium 30 ccm Gas entnommen (Gasprobe 2). Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 28,2 | ccm | O = | 93,5 % |
| 2,0 | „ | H = | 6,5 % |
| 30,2 | ccm | | 100,0 % |

Die Temperatur der Schmelze wurde nun verringert, die Stromstärke dagegen auf 50 Amp. erhöht. Zunächst war die

Druckänderung keine heftige, sondern das Manometer stieg bloß im Anfang rasch, dann immer langsamer, bis zu einer Gleichgewichtslage, wo der Druck stehen blieb. Diese Gleichgewichtsdrücke gingen anscheinend mit fallender Temperatur in die Höhe. Nahe am Erstarrungspunkt wurde die Druckzunahme rascher und die in gleichen aufeinanderfolgenden Zeiten erfolgten Druckzunahmen wurden gleich. Mit anderen Worten, die Gasentwicklung, die zuerst stark vom Druck abhängig war, ging in eine vom Druck unabhängige Gasbildung über. Während dieses Überganges wurde eine Gasprobe (Nr. 3) entnommen und hiebei der Druck zwischen 4 und 6 ccm gehalten. Es wurden 91,8 ccm gesammelt, das folgende Zusammensetzung aufwies:

Zieht man eine dem gefundenen Stickstoffgehalt entsprechende Menge Luft von 2,1 ccm ab, so ergeben sich:

| | | |
|---|---|---|
| 56,1 ccm | O = | 62,5 % |
| 33,6 „ | H = | 37,5 % |
| 89,7 ccm | | 100,0 % |

Die Stromstärke begann nun langsam zu fallen, da vom oberen Rande her die Schmelze zu erstarren begann. Auch die Gasentwicklung, die nun ganz linear verlief, wurde ein wenig schwächer, war aber noch immer so stark, daß der Druck in wenigen Minuten den Meßbereich des Manometers (0—8 cm) überstieg und dann mit der Saugpumpe wieder vermindert werden mußte. Eine vierte Gasprobe, die in diesem Stadium abgenommen wurde, konnte leider nicht analysiert werden, da eine heftige Explosion die Glasglocke des Schmelzapparates, die Gasrestflasche, sowie die übrigen nächstgelegenen Glasgegenstände zertrümmerte. Der Druck war nicht rechtzeitig mit der Saugpumpe reduziert worden, und als die Sauerstoffkonzentration durch Drucksteigerung hoch genug war, entzündete das verbrennende Natrium das Knallgas.

Schon dieser Versuch hat gezeigt, daß bei der Durchführung der Elektrolyse unter vermindertem Druck der entstehenden Gase Reaktionen zutage treten, die in hohem Maße vom Gasdruck und von der Temperatur abhängig sind. Um ein Bild von diesen Vorgängen zu bekommen, war es notwendig, Druck und Gaszusammensetzung bei systematisch variierten Temperaturen zu beobachten, wozu eine Vorrichtung zur Ablesung der Temperatur im Schmelztiegel unbedingt erforderlich war. Da es sich um die Messung von Temperaturen im Bereich von 300—500° handelt,

kommt nur eine thermo-elektrische Methode in Betracht. Das Element soll direkt in die Schmelze eintauchen und da von allen verwendbaren Metallen, die eine genügende Spannungsdifferenz aufweisen, Eisen und Nickel von Ätznatron und Natrium am wenigsten angegriffen werden, wurde aus diesen beiden Metallen ein Thermo-Element dadurch hergestellt, daß zwei Stücke gleich dünnen Eisen und Nickeldrahtes mit Silber zusammengelötet und die anderen Enden mit einem Millivoltmeter verbunden wurden, das noch 0,2 Millivolt abzulesen gestattete. Mit Hilfe von Quecksilberthermometern wurden dann sowohl in einer Ätznatronschmelze als auch in einem Thermostaten die erzeugten Spannungen in Millivolts mit den entsprechenden Temperaturen verglichen und eine Eichkurve gewonnen, die im Bereich von 200 bis 400° eine Genauigkeit von ca. 10°, bei 400—500° eine solche von etwa 15° aufwies. Zur Montierung des Thermo-Elementes im Schmelztiegel dienten zwei Stückchen Platindraht, die in die Wand der Glasglocke an zwei gegenüberliegenden Stellen eingeschmolzen waren. Das Fe-Ni-Element wurde mit kleinen Klemmschrauben an den inneren Enden dieser Platindrähte befestigt, während die äußeren Enden durch längere Kupferdrähte mit dem Meßinstrument verbunden wurden. Eine erhebliche Beeinflussung der Angaben des Elementes durch Erwärmung der Verbindungsstellen des Platins mit den Elementdrähten ist nicht zu befürchten, da infolge der Evakuierung die Erwärmung der Glasglocke eine sehr geringfügige war. Außerdem können die Werte der leichtbestimmbaren Temperatur der Glocke entsprechend korrigiert werden.

Vor Beginn des neuen Versuches, der die Gasentwicklung bei der Elektrolyse von Ätznatron nach ihren Erscheinungen als Funktion der Temperatur untersuchen sollte, wurde der Apparat nach neuer Beschickung auf seine Dichtheit geprüft. Da der Apparat 3 Stunden lang ein abgesperrtes Vakuum von 10 mm Quecksilberdruck bewahrte, konnte er als vollständig dicht bezeichnet werden.

Das Ätznatron wurde eingeschmolzen und durch Elektrolyse im Vakuum vollständig entwässert. Trotz des beständigen Absaugens ließ das Manometer eine Gasentwicklung erkennen, die mit steigender Temperatur abnahm. Nach einer allmählichen Temperatursteigerung bis 480° wurde die Elektrolyse ausgeschaltet und die Temperatur noch langsam bis 500° erhöht. Die Schmelze zeigte bei dieser Temperatur auch ohne Elektrolyse eine heftige

Wallung, während eine Drucksteigerung von 2 mm pro Minute bei abgesperrtem Vakuum eine Gasentwicklung von allerdings sehr geringer Ergiebigkeit bewies (Gasprobe ergab: 100 % H ohne Elektrolyse). Als die Elektrolyse eingeschaltet wurde, lockerte die heftige Wallung in der Schmelze die Thermodrähte in den Klemmschrauben, wodurch eine Temperaturablesung nicht mehr möglich war und der Versuch abgebrochen werden mußte. Nachdem der Apparat sich bis nahe an dem Schmelzpunkt abgekühlt hatte, wurde er auseinandergenommen, die Klemmschrauben entfernt und durch Lötstellen ersetzt. Der Apparat wurde wieder verschlossen und sogleich mit derselben Schmelze zur Fortsetzung des Versuches neuerdings angeheizt. Unter Einhaltung von 10 mm Druck wurde ohne Elektrolyse bis auf 500° langsam erhitzt. Das Thermo-Element funktionierte jetzt gut und die störenden Schwankungen blieben aus. Von 380° an konnte eine schwache Drucksteigerung bemerkt werden. Über 400° kam die Schmelze in lebhafte Schaumbildung, die jedoch nur einer sehr schwachen Gasbildung entsprach. Bei ungefähr 470° betrug die Zeit für eine Drucksteigerung von 2 cm 10 Minuten. Hiebei wurde Gasprobe Nr. 1 entnommen. Als die Temperatur 500° erreichte, wurde eine Stromstärke von 10 Amp. eingeschaltet und nun folgende Gasproben unter den angegebenen Umständen entnommen:

Probe Nr. 2:

Temperatur 500°, Strom 10 Amp.
Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 1 Min. 50 Sek.

Probe Nr. 3:

Temperatur über 530°, Strom 10 Amp.
Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 3 Min. 50 Sek.
(Die Temperatursteigerung war unabsichtlich durch die Heizwirkung des Elektrolysierstromes herbeigeführt worden.)

Probe Nr. 4:

Temperatur 485°, Strom 10 Amp.
Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 1 Min. 35 Sek.

Probe Nr. 5:

Temperatur 470°, Strom 10 Amp.
Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 42 Sek.

Probe Nr. 6:

Temperatur 450°, Strom 10 Amp.

Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 18 Sek.

Probe Nr. 7:

Temperatur 435°, Strom 10 Amp.

Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 20 Sek.

Probe Nr. 8:

Temperatur 410°, Strom 10 Amp.

Gasentwicklung steigt nicht mehr gleichmäßig, sondern die Druckerhöhung von

30 auf 40 mm erfolgt in 30 Sek.
40 „ 50 „ „ „ 1 Min. 20 Sek.
50 „ 58 „ „ „ 4 Min.

Nach einigen Minuten stellte sich der Druck auf 55 mm ein, ohne weiter zu steigen. Der Apparat wurde nun nicht mehr evakuiert, die Elektrolyse jedoch mit 10 Amp. fortgesetzt. Der Druck stellte sich auf eine bestimmte Quecksilberhöhe ein, die sich bei gleichbleibender Temperatur der Schmelze nicht änderte. Mit abnehmender Temperatur wurde der Druck im Apparat geringer, wie die nachstehenden Zahlen zeigen.

Elektrolysierstrom konstant 10 Amp.

bei 400° stellte sich der Druck auf 34 mm ein
„ 395° „ „ „ „ „ 30 „ „
„ 390° „ „ „ „ „ 25 „ „
„ 385° „ „ „ „ „ 20 „ „
„ 380° „ „ „ „ „ 10 „ „
„ 375° „ „ „ „ „ 20 „ „
„ 365° „ „ „ „ „ 30 „ „

Die Gleichgewichtsdrücke stiegen nun mit weiterfallender Temperatur rasch an, ließen sich jedoch über 6 cm Druck nicht verfolgen, da dann Explosionsgefahr eintritt. Es beginnt nun eine Gasentwicklung, die innerhalb des kontrollierbaren Bereiches nahezu gleichförmig ist.

Probe Nr. 9:

Temperatur 355°, Strom 10 Amp.

Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 3 Min.

Probe Nr. 10:

Temperatur 330°, Strom 10 Amp.

Gasentwicklung: 2 cm Druckerhöhung in 20 Sek.

## Tabelle A.

| Probe Nr. | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | | | IX | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stromstärke | — | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatur | 470° | 500° | über 530° | 485° | 470° | 450° | 435° | 410° | 400° | 395° | 390° | 385° | 380° | 375° | 365° | 355° | 330° |
| Gasentwicklung in $cm^3$ pro Minute | 1,3 | 7,3 | 3,4 | 8,3 | 18,8 | 43,9 | 39,5 | | | | | | | | | 4,4 | 39,5 |
| % O | | | 23,7 | 37,5 | 48,7 | 59,8 | 66,7 | 4,5 | | | | | | | | 76,9 | 98,1 |
| % H | 100 | 100 | 76,3 | 62,5 | 51,3 | 40,2 | 33,3 | 95,5 | | | | | | | | 23,1 | 1,9 |
| $cm^3$ O | | | 0,8 | 3,1 | 9,2 | 26,3 | 26,4 | | | | | | | | | 3,4 | 38,7 |
| $cm^3$ H | 1,3 | 7,3 | 2,6 | 5,2 | 9,6 | 17,6 | 13,1 | | | | | | | | | 1,0 | 0,7 |
| Gasentwicklung = O bei einem Druck von: | | | | | | | | 58 | 34 | 30 | 25 | 20 | 10 | 20 | 30 | | |

Die Zusammenstellung der Resultate des vorliegenden Versuches gibt eine hinreichend gute Übersicht der Vorgänge bei der Elektrolyse im Temperaturbereich von 500 — 400°. Die konstanten Gasdrucke zwischen 410 und 365° geben noch kein sicheres Bild ohne Wiederholung des Versuches, auch bedürfen die Bestimmungen von Art und Stärke der Gasentwicklung zwischen 360° und dem Erstarrungspunkt einer entsprechenden Ergänzung.

Es erscheint mir nicht möglich, daß man sich aus einer Angabe der Drucksteigerung und der dazu erforderlichen Zeit sofort eine anschauliche Vorstellung über die erfolgte Gasentwicklung bilden kann. Aus diesem Grunde habe ich eine Volumbestimmung des Apparates vorgenommen und die Gasentwicklung in ccm Gas pro Minute umzurechnen versucht. Da es aber unmöglich ist, in dem geheizten und gleichzeitig gekühlten Apparat eine mittlere Gastemperatur zu bestimmen, ist es von vornherein ausgeschlossen, exakte Werte für die erzeugten Gasmengen zu berechnen. Wenn ich es trotzdem unternommen habe, den richtigen Werten nur angenäherte Angaben über die pro Zeit erzeugten Gasvolumen zu berechnen und anzuführen, so geschah dies lediglich, um eine anschauliche vergleichende Darstellung der Änderungen der Gasentwicklung mit der Temperatur geben zu können. Unter diesen Umständen genügt auch für die Volumbestimmung die nachstehend beschriebene Methode, bei der sich ebenfalls nur ein Näherungswert bestimmen läßt.

Der Apparat wurde eine entsprechend lange Zeit evakuiert, wobei der Druck auf 8 mm gesunken war. Anstatt der Quecksilberbürette, die abgeschaltet wurde, schloß ich eine geräumige unten tubulierte Flasche, die durch einen Gummischlauch mit einer ebensolchen Niveauflasche kommunizierte, an den Drei-Weg-Hahn an. In der Flasche war ein beliebiges Quantum Luft über Wasser abgesperrt. Nach Druckausgleich mittelst der Niveauflasche wurde die Wasserhöhe in der ersteren Flasche genau markiert. Dann wurde mittelst des Gashahnes der Apparat mit der Flasche in Verbindung gesetzt. Nach neuerlichem Druckausgleich wurde der Gummischlauch, der zur Niveauflasche führte, mittelst eines Quetschhahnes geschlossen, die Niveauflasche entfernt und durch ein Stück Glasrohr mit enger Spitze ersetzt, das

ganz mit Wasser gefüllt war. Als nun die Flasche oben geöffnet wurde, konnte mit dem Quetschhahn so viel Wasser in ein Meßgefäß abgelassen werden, bis die Wasserhöhe in der Flasche genau die Marke erreichte. Die Menge des Wassers gab die Luftmenge an, die in den Apparat geströmt war, um dort den Druck von 8 mm auf 716 mm zu bringen. Hiezu wurden 474 ccm benötigt. Es ist dabei jedoch nicht berücksichtigt, daß die Luft, die mit Wasserdampf gesättigt war, im Apparat durch das wasserfreie Ätznatron getrocknet wird; somit ist noch das Volumen des Wasserdampfes abzurechnen, so daß nach der Formel

$$V.\ (\text{trocken}) = V\ (\text{feucht}) \cdot \frac{(B\text{-}w)}{B} = 474 \cdot \frac{703{,}3}{716} = 465{,}6\ \text{ccm}$$

das Volumen der eingetretenen Luft (trocken angenommen) 465,6 ccm beträgt. Da das in den Röhren und Nebenapparaten befindliche Gas aber durch das Ätznatron nicht getrocknet werden kann, so kommt dieser Korrektur und somit dem Werte für das Volumen keine vollständige Genauigkeit zu.

Eine Gasmenge, die bei 716 mm Druck und 15° ein Volumen von 465,5 ccm hat, erzeugte in dem zu messenden Raum eine Druckzunahme von 708 mm. Die bei 8 mm Druck vorher im Apparat vorhandene Luft hat somit nach der Proportion 465,6 : 708 = x : 8 beim Druck von 716 und bei der obigen Temperatur ein Volumen von 5,3 ccm, so daß also das Apparatvolumen 465,6 + 5,3 = 470,9 ccm beträgt.

Nach der Proportion 470,9 : 716 = x : 1 ergibt sich das für eine Drucksteigerung von 1 mm nötige Gasvolumen von 0,658 ccm; bezogen auf einen Druck von 716 mm (mittlerer Druck für München) und bei gleicher Temperatur.

Aus dieser Feststellung lassen sich die im Schmelzapparat erzeugten Gasvolumina bei der jeweiligen mittleren Temperatur des Gasraumes berechnen. Da diese Temperaturen jedoch in dem geheizten und gekühlten Apparat nicht bestimmbar sind, ist es nicht möglich, aus den angegebenen Volumwerten die eigentlich gesuchten Gasmengen zu berechnen.

Besonders eigentümlich war das Verhalten der entstandenen Gase beim vorangegangenen Schmelzversuch innerhalb der Temperaturen von 400 bis 380°. Um diese Werte zu kontrollieren

und über die Elektrolyse in der Gegend der Schmelztemperatur neue Beobachtungen zu sammeln, mußte ein weiterer Versuch angestellt werden. Da es wichtig war, auch den Einfluß der Stromstärke zu kennen, wurden bei diesem Versuch anfänglich nur 5 Amp. verwendet.

Die Durchführung geschah in ganz gleicher Weise, wie beim früheren Versuch, nur wurden auch bei ansteigender Temperatur Beobachtungen angestellt. Als die Temperatur 310° erreichte, begann die Elektrolyse. Nun wurde eine Stromstärke von 5 Amp. konstant gehalten. Bei 310° war die Gasentwicklung 20,3 ccm pro Minute. Bei 330° wurde bei einer Gasentwicklung von 8,3 ccm Gasprobe 1 entnommen. Die Temperatur stieg nun rasch auf 355°, wo die Gasentwicklung bereits nicht mehr gleichmäßig war. Während zu einer Drucksteigerung von 0,5 cm 30 Sekunden notwendig waren, erfolgte eine Drucksteigerung von 2 cm erst in 5 Minuten. Die verspätete Wirkung einer Heizregulierung brachte die Temperatur wieder auf 350° zurück, wobei die Gasprobe Nr. 2 entnommen wurde. Nach Herbeiführung einer neuen Temperatursteigerung fing die Gasbildung an schwächer zu werden und schließlich begann der Druck zu sinken. Bei längerem Konstanthalten der Temperatur auf 390° stellte sich der Druck auf 26 mm ein; bei weiterer Steigerung auf 400° stieg der Druck auf 34 mm. Als die Temperatur wieder fiel, konnten folgende Punkte registriert werden: bei 395° stellte sich der Druck auf 30 mm, bei 390° auf 25 mm, bei 385° auf 16 mm ein. Nach der letzten Ablesung wurde die Stromstärke äuf 10 Amp. erhöht, dies hatte jedoch keine wesentliche Änderung zur Folge. Beim weiteren Abkühlen fiel der Druck nur noch einige Millimeter, um dann wieder langsam zuzunehmen. Bei 350° konnte Gasprobe 3, bei 330° Gasprobe 4, bei 310° Gasprobe 5, bei 305° Gasprobe 6 abgenommen werden. Bei letzterer Probe war die Stromstärke nur mehr 3 Amp. bei 9,5 Volt, die Schmelze war also schon bis auf eine enge Strombahn erstarrt. Hieraus erklärt sich auch die niedere angegebene Temperatur, da das Thermoelement bereits außerhalb des geschmolzenen Stromweges lag. Die Gasentwicklung betrug in diesem Stadium 26,8 ccm pro Minute. Die Resultate der Gasanalysen sind in der nachfolgenden Tabelle im Zusammenhang mit den übrigen Beobachtungen mitgeteilt.

## Tabelle B.

| Temperatur | 310° | 330° | 350° | 390° | 400° | 395° | 390° | 385° | 350° | 330° | 310° | (305°*) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stromstärke in Amp: | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 | 5 | 3 |
| Gasentwicklung in $cm^3$ pro Minute: | 20,3 | 8,3 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | 26,3 |
| Druck, der sich einstellt wenn die Gasentw. = 0 wird, in mm | | | | 26 | 34 | 30 | 25 | 16 | | | | |
| Gasprobe Nr. | | I | II | | | | | | III | N | V | VI |
| enthielt % O | | 21,2 | 15,4 | | | | | | 67,2 | 92,6 | 54,3 | 45,7 |
| enthielt % H | | 78,8 | 84,6 | | | | | | 32,8 | 7,4 | 45,7 | 54,3 |

* Das Thermoelement reichte in dem bereits erstarrten Teil der Schmelze. Die Temp. d. Elektrolythen war jedenfalls über 310°.

Bei den Versuchen war die Temperatur variiert worden und hiebei bei konstantem Strom die Gasentwicklung nach Art und Quantität untersucht worden. Bevor die Ergebnisse dieser Versuche diskutiert werden sollen, bedürfen die merkwürdigen Vorgänge bei jenen Temperaturen, wo sich von selbst ein bestimmter Gasdruck bei der Elektrolyse einstellt, einer genaueren Untersuchung. Während bei den früheren Versuchen diese Gasdrücke bei den verschiedenen Temperaturen beobachtet wurden, soll bei den nächsten Versuchen die Gasentwicklung gemessen werden, die bei verschiedenen Drucken eintritt. Dabei wurde die Temperatur innerhalb der betreffenden Versuchsreihe und der Strom während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten.

Der Apparat wurde angeheizt und bald war im Schmelztiegel eine Temperatur von 400° erreicht. Bei der Einschaltung eines Stromes von 4 Amp. trat ein konstanter Gasdruck von ungefähr 35 mm auf, der bei Temperaturerniedrigung sich verringerte. So betrug er bei 380° nur mehr 8 mm. Da die Temperatur konstant gehalten werden sollte, mußte Heizung und Kühlung entsprechend reguliert werden. Dies gelang bei 385°: hiebei stellte sich der Gasdruck auf 18 mm ein. Nun wurde mittelst der Saugpumpe der Druck auf 9 mm reduziert, dann abgesperrt und das Anwachsen des Druckes aufgenommen. Es ergaben sich folgende Werte:

Bei 385°

| Änderung des Druckes | in Sekunden |
|---|---|
| von 9 mm auf 12 mm | 75 |
| „ 12 „ „ 14 „ | 75 |
| „ 14 „ „ 16 „ | 115 |
| „ 16 „ „ 17 „ | 220 |

bei 17 mm konstant.

Konstanz des Druckes trat bei 17 mm ein. Wird nun der elektrolysierende Strom ausgeschaltet und die Temperatur der Schmelze durch Heizung aufrecht erhalten, so findet wieder Absorbtion der erzeugten Gase statt und es ergab sich die folgende Tabelle:

Bei 385° (Elektrolyse ausgeschaltet)

| Änderung des Druckes | | | | | in Sekunden |
|---|---|---|---|---|---|
| von 17 | mm | auf | 14 | mm | 75 |
| „ 14 | „ | „ | 12 | „ | 25 |
| „ 12 | „ | „ | 10 | „ | 40 |
| „ 10 | „ | „ | 8 | „ | 60 |
| „ 8 | „ | „ | 6 | „ | 70 |
| „ 6 | „ | „ | 5 | „ | 180 |
| bei 5 | „ | konstant. | | | |

Die Elektrolyse wurde wieder eingeschaltet, die Heizung verringert und bei der Abnahme der Temperatur von 370 auf 368° die folgende Messungsreihe aufgenommen:

Bei 370—368°

| Änderung des Druckes | | | | | in Sekunden |
|---|---|---|---|---|---|
| von 10 | mm | auf | 12 | mm | 15 |
| „ 12 | „ | „ | 14 | „ | 20 |
| „ 14 | „ | „ | 16 | „ | 25 |
| „ 16 | „ | „ | 18 | „ | 25 |
| „ 18 | „ | „ | 20 | „ | 30 |
| „ 20 | „ | „ | 22 | „ | 35 |
| „ 22 | „ | „ | 24 | „ | 45 |
| „ 24 | „ | „ | 26 | „ | 70 |
| „ 26 | „ | „ | 28 | „ | 100 |
| bei 28 | „ | konstant. | | | |

Bei 365°

| Änderung des Druckes | | | | | in Sekunden |
|---|---|---|---|---|---|
| von 12 | mm | auf | 16 | mm | 30 |
| „ 16 | „ | „ | 20 | „ | 35 |
| „ 20 | „ | „ | 24 | „ | 45 |
| „ 24 | „ | „ | 28 | „ | 60 |
| „ 28 | „ | „ | 32 | „ | 80 |
| bei 32 | „ | konstant. | | | |

Bei 360°

| Änderung des Druckes | in Sekunden |
|---|---|
| von 10 mm auf 20 mm | 45 |
| „ 20 „ „ 30 „ | 85 |
| „ 30 „ „ 40 „ | 110 |
| bei 45 „ konstant. | |

Bei 350°

| Änderung des Druckes | in Sekunden |
|---|---|
| von 10 mm auf 20 mm | 30 |
| „ 20 „ „ 30 „ | 35 |
| „ 30 „ „ 40 „ | 40 |
| noch nicht konstant. | |

Bei 335°

| Änderung des Druckes | in Sekunden |
|---|---|
| von 10 mm auf 20 mm | 20 |
| „ 20 „ „ 30 „ | 20 |
| „ 30 „ „ 40 „ | 20 |
| nicht konstant. | |

Bei 310°

| Änderung des Druckes | in Sekunden |
|---|---|
| von 10 mm auf 20 mm | 20 |
| „ 20 „ „ 30 „ | 20 |
| „ 30 „ „ 40 „ | 20 |
| nicht konstant. | |

Besonders wichtig war es noch, innerhalb dieses Temperaturbereiches von 400–350° einige Gasproben bei verändertem Druck abzunehmen und zu analysieren. Gleichzeitig kam statt der Eisenstabanode eine ringförmige zur Verwendung, um zu sehen, ob auch bei relativ geringerer Anodenstromdichte dieselben Vorgänge eintreten. Nach längerem Erhitzen unter ständigem Absaugen wurde die Elektrolyse mit 10 Amp. bei einer Temperatur

von 365° eingeschaltet. Bei 370° ergab sich ein Druckgleichgewicht von 34 mm. Die Gasentwicklung war hiebei folgende:

Bei 370°

| Änderung des Druckes | | | | | in Sekunden |
|---|---|---|---|---|---|
| von 12 mm | | auf 20 mm | | | 25 |
| „ 20 | „ | „ 30 | „ | | 45 |
| „ 30 | „ | „ 34 | „ | | 170 |
| bei 34 | „ | konstant. | | | |

Bei der Entnahme der Gasprobe Nr. 1 wechselte durch die Wirkung des Absaugens der Druck nur zwischen 28 und 32 mm. Nach einiger Zeit stieg die Temperatur auf 380°, wobei sich ein Druck von 16 mm einstellte. Als die Temperatur wieder sank, wurden bei 370° 32 mm Druck abgelesen. Bei 360° konnte die Temperatur längere Zeit konstant gehalten werden. Es trat hiebei ein konstanter Gasdruck von 50 mm ein. Die Gasentwicklung zeigte folgenden Verlauf:

Bei 360°

| Änderung des Druckes | | | | | in Sekunden |
|---|---|---|---|---|---|
| von 12 mm | | auf 20 mm | | | 30 |
| „ 20 | „ | „ 25 | „ | | 30 |
| „ 25 | „ | „ 30 | „ | | 20 |
| „ 30 | „ | „ 40 | „ | | 60 |
| „ 40 | „ | „ 50 | „ | | 70 |
| bei 53 | „ | konstant. | | | |

Nun wurde Gasprobe Nr. 2 bei konstantem Druck abgenommen. Bei den einzelnen Saughüben sank der Druck nicht unter 40 mm und ergänzte sich rasch genug auf 50 mm. Als diese Probe entnommen war, wurde sogleich an die Abnahme einer weiteren Probe geschritten, die jedoch bei einem Druck von 20 mm abgesaugt wurde. Nach jedem Hub mit der Quecksilberbürette wurde der Druck mit der Saugpumpe auf 15 mm reduziert, dann bis 20 mm steigen gelassen und bei diesem Druck der Hahn zur Bürette zum Druckausgleich geöffnet. Da während der weiteren

Prozedur der Druck immer wieder über 20 gestiegen war, mußte vor dem neuen Hub wieder auf 15 mm reduziert werden.

Die Analyse der Gasprobe Nr. 1:

Bei 370° und in der Nähe des konstanten Druckes von 34 mm ergab die Zusammensetzung:

92,1 % O
7,9 % H

Gasprobe Nr. 2:

Bei 360° und in der Nähe des konstanten Druckes von 53 mm enthielt:

81,5 % O
18,5 % H

Gasprobe Nr. 3:

Bei 360°; konstanter Druck bei 53 mm; abgenommen bei 20 mm enthielt:

38,2 % O
61,8 % H.

Als Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen ist zunächst folgendes festzustellen: Wird die Elektrolyse bei 500° eingeschaltet, so ergibt sich eine Gasentwicklung, die mit fallender Temperatur ständig zunimmt, und hiebei ca. den fünffachen Wert erreicht. Der Prozentgehalt des entstehenden Gases an Sauerstoff nimmt zu, während der Wasserstoffgehalt abnimmt. Bereits bei 435° macht sich ein kleiner Rückgang der entwickelten Gasmenge bemerkbar, der bei den Temperaturen von 435°—415° immer bedeutender wird. Bei 410° sinkt der Druck von selbst auf 58 mm und bleibt dort konstant. Wird Gas fortgesaugt, so ergänzt sich der Druck wieder auf dieselbe Höhe und zwar ist diese Drucksteigerung anfangs eine rasche und nimmt mit der Annäherung an den konstanten Druck allmählich ab. Innerhalb des Temperaturbereiches von 410—360° stellt sich für jede Temperatur ein derartig bestimmter Gleichgewichtsdruck ein. Aus verschiedenen Beobachtungsreihen sind alle Beobachtungen dieses Bereiches in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

## Tabelle C.

| Temperatur | 410 | 400 | 395 | 390 | 385 | 380 | 375 | 370 | 365 | 360 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 Amp. | 58 | 34 | 30 | 25 | 20<br>16 | 10 | 20 | | | |
| 5 „ | | 34 | 30 | 26<br>25 | | | | | | |
| 4 „ | | 35 | | | 18 | 8 | | 28 | | 45 |
| 10 „ (größere Anodenfläche) | | | | | | 16 | | 34<br>32 | | 50 |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Werte, mit Ausnahme jener der letzten Reihe, wo das Verhältnis von Anoden- zur Kathodenstromdichte verändert worden war, eine gute Übereinstimmung zeigen und ein Einfluß der Stromstärke nicht wahrgenommen werden kann. Bei 380° erreichen die Gleichgewichtsdrücke ein Minimum und ich möchte besonders darauf hinweisen, daß bei der nämlichen Temperatur der Beginn einer Wasserstoffentwicklung infolge Einwirkung von Natrium auf Natriumhydroxyd konstatiert werden konnte. (s. S. 60.) In der Nähe der Temperaturen von 355° einerseits und 415° anderseits würden die eventl. vorhandenen Gleichgewichtsdrücke bereits über 6 cm Quecksilberdruck zu liegen kommen, wo eine Messung nicht mehr möglich ist. Die Gasentwicklung geht dort innerhalb des beobachteten Druckbereiches in eine gleichförmige, d. h. in eine Gasbildung über bei der bei jedem vorhandenen Druck eine gleiche Drucksteigerung gleiche Zeit erfordert. Sowohl an der oberen, als an der unteren Grenze der Gleichgewichtsdrücke, bei 435° resp. 350°, enthält das abgesaugte Gas ca. 1 Vol. H auf 2 Vol. O. Daß Gasprobe Nr. 2 aus Tabelle B (S. 68) die auch bei 350° entnommen wurde, hiebei eine Ausnahme macht, wird sich daraus erklären lassen, daß von der vorhergegangenen Elektrolyse bei 310—330° noch überschüssiges Natrium zugegen war, was bei der Probe Nr. 3 der Tabelle B und der Probe Nr. 7 der Tabelle A (S. 63) nicht der Fall war.

Beim Fallen der Temperatur von 350° bis zum Schmelzpunkt nimmt die Stärke der Gasentwicklung beträchtlich zu. Der Sauerstoffgehalt des abgesaugten Gases steigt ebenfalls mit fallender Temperatur und erreicht bei 330° (Tab. A) 98,1 %. Dieser hohe

Sauerstoffgehalt kann daher stammen, daß in der Schmelze ein Überschuß von $Na_2O$ vorhanden ist, der das entstehende Wasser bindet, bevor es mit Natrium wieder reagieren kann. Mit dem Verbrauch des Oxyds und mit wachsendem Überschuß von Natrium wird demgemäß der Sauerstoffgehalt ab-, der Wasserstoffgehalt zunehmen müssen; was die Proben 5 und 6 der Tabelle B bestätigen.

Nachdem ich nun alle jene Vorgänge hervorgenommen habe, die geeignet sind, die Reaktionen, die sich bei der Elektrolyse abspielen, erkennen zu lassen, soll für alle Erscheinungen eine Erklärung gesucht werden.

Wird die Elektrolyse bei 310° eingeschaltet, so bildet sich Natrium an der Kathode und Sauerstoff und Wasser an der Anode. Die beiden Anodenprodukte werden zum Teil wieder mit Natrium reagieren, wobei Sauerstoff verbraucht und Wasserstoff gebildet wird. Die Reaktion mit Wasser wird dadurch gefördert, daß bei diesen niederen Temperaturen die Schmelze etwas Wasser zu lösen vermag. Wenn aber die Elektrolyse das Metall rasch genug bilden kann, d. h. die Kathodenstromdichte hoch genug ist, so wird sich ein entsprechender Metallüberschuß abscheiden.

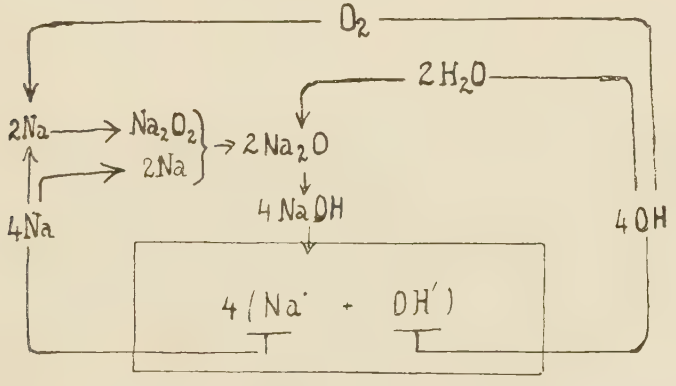
Steigt die Temperatur bis 330°, so zeigt sich eine bedeutende Verminderung der Gasentwicklung (Tab. B Probe 2), die bei 350° noch weiter abnimmt. Da gleichzeitig der Sauerstoffgehalt ein wenig abnimmt, wird man annehmen können, daß der ganze Vorgang mit einer beschleunigten Oxydation zusammenhängt, die abgesehen von der Temperaturerhöhung in der verminderten Wasserstoffentwicklung ihre Ursache hat. Die Löslichkeit des Wassers in der Schmelze hat sehr rasch abgenommen; hiedurch ist auch die entwickelte Wasserstoffmenge zurückgegangen und die Oxydation des Natriums wird durch den Wasserstoff nicht mehr so stark verzögert. Reichert sich die Schmelze durch die Oxydation des Natriums mit $Na_2O$ an, so wird auch hiedurch eine Verringerung der Wasserstoffentwicklung stattfinden müssen, da das Oxyd das Wasser sogleich unter Hydroxydbildung bindet.

Die Gasentwicklung nahm mit steigender Temperatur noch weiter ab, um schließlich negativ zu werden, d. h. es fand überhaupt keine Druckzunahme, sondern eine langsame Verminderung des Druckes bis auf 26 mm statt, wo der Druck bei 390° konstant blieb. Um diesen Verbrauch des vorhandenen Gases,

das doch in der Hauptsache Wasserstoff enthielt, erklären zu können, muß angenommen werden, daß in der Schmelze auch das Superoxyd, $Na_2O_2$, vorhanden ist. Dies dürfte jedoch nur ein Zwischenprodukt darstellen, das zunächst bei der unmittelbaren Einwirkung von Sauerstoff auf Natrium entsteht und durch Natrium in Na-O-Na oder durch Wasserstoff zu Na-O-H reduziert werden kann. Diese Annahme steht mit der Beobachtung im Einklang, daß der Verbrauch dss Wasserstoffes bedeutend langsamer erfolgt als der Sauerstoffverbrauch. Aus diesem Grunde stimmen auch die eben genannten Beobachtungen beim raschen Steigen der Temperatur von 350 auf 390° nicht mit Tabelle C überein.

Bei längerem Verweilen bei einer Temperatur zwischen 355 und 410° stellt sich für jede Temperatur von selbst ein bestimmter Gasdruck ein, der von der Stromstärke unabhängig ist.* Wie die entsprechenden Gasanalysen zeigen, erreicht der Sauerstoffgehalt bei diesen Gleichgewichtsdrücken (zwischen 350 und 380°) ein Maximum, wenn die Probe in der Nähe dieses Druckes abgenommen wurde, der Wasserstoffgehalt hingegen wird um so größer sein, je niedriger der Druck bei Abnehmen der Probe unter dem Gleichgewichtsdruck lag.

Alle diese Umstände deuten darauf hin, daß es sich hier um einen chemischen Kreisprozeß handelt, der sich schematisch etwa folgendermaßen darstellen läßt:




Die Oxydation verläuft also hier bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration und einer bestimmten Menge von Natrium

* Bei einem bestimmten Verhältnis der Stromdichten an den Elektroden.

ebenso rasch, wie das Natrium an der Kathode gebildet wird. In demselben Maße, wie die Natriumbildung, ist aber auch die Sauerstoffentwicklung vom Strom abhängig, was sich gegenseitig aufhebt und die Unabhängigkeit der Gleichgewichtsdrücke vom Elektrolysierstrom erklärt. Wird durch Absaugen von Sauerstoff und Wasserdampf die Sauerstoffkonzentration verringert, so muß ein kleiner Überschuß von Natrium entstehen, der zum Teil mit Wasserdampf unter Wasserstoffentwicklung reagieren kann. Wird nicht mehr weiter abgesaugt, so wird, sobald der Natriumüberschuß verbraucht und der Wasserstoffüberschuß durch $Na_2O_2$ entzogen ist, wieder der frühere Zustand eintreten können.

Diese Oxydation wird mit steigender Temperatur beschleunigt, weshalb bei 380° ein Druck von 8—16 mm resp. die bei diesem Druck herrschende Sauerstoffkonzentration genügt, um das erzeugte Natrium zu oxydieren.

Obwohl nun durch Steigerung der Temperatur über 380° durch weitere Beschleunigung der Oxydation ein entsprechendes Sinken der Gleichgewichtsdrücke zu erwarten wäre, beginnen diese über 380° wieder zu wachsen, wie die Tabelle 10 zeigt. Dieses Verhalten wird erklärlich, wenn man annimmt, daß über 380° metallisches Natrium mit Natriumhydroxyd unter H-Entwicklung zu reagieren beginnt, denn sowie Wasserstoff in den Gasraum über der Schmelze kommt, muß der Druck erhöht werden, damit die Sauerstoffkonzentration hoch genug wird, um alles entstehende Natrium zu oxydieren. Bei höherer Temperatur wird die Reaktion rascher vor sich gehen und entsprechend der stärkeren Wasserstoffentwicklung wird der Druck steigen.

Über 410° verläßt der Gleichgewichtsdruck den meßbaren Bereich und würde, wie aus dem mit der Temperatur relativ ständig wachsenden Wasserstoffgehalt geschlossen werden kann, entsprechend höher werden. Von 450° an beginnt jedoch nach Tabelle A die gesamte Gasentwicklung rasch schwächer zu werden, was mit der mit steigender Temperatur zunehmenden Depolarisation der Anode durch gelöstes Natrium erklärt werden kann.

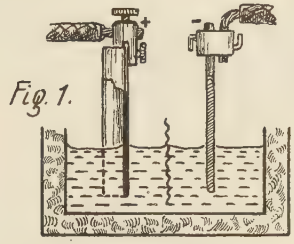


Fig. 1.

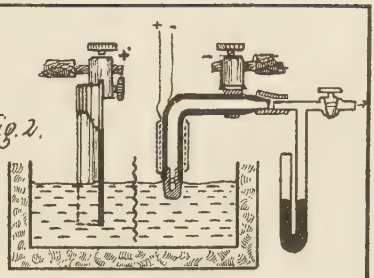


Fig. 2.

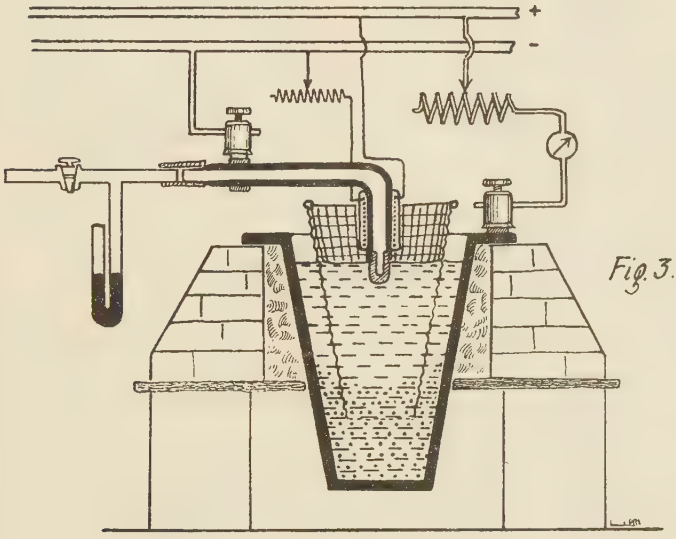


Fig. 3.

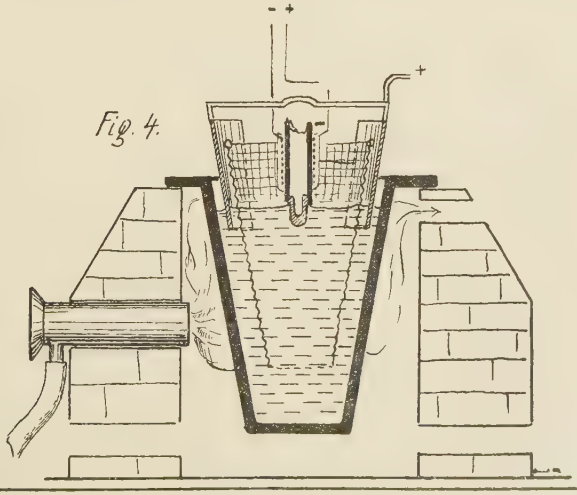


Fig. 4.

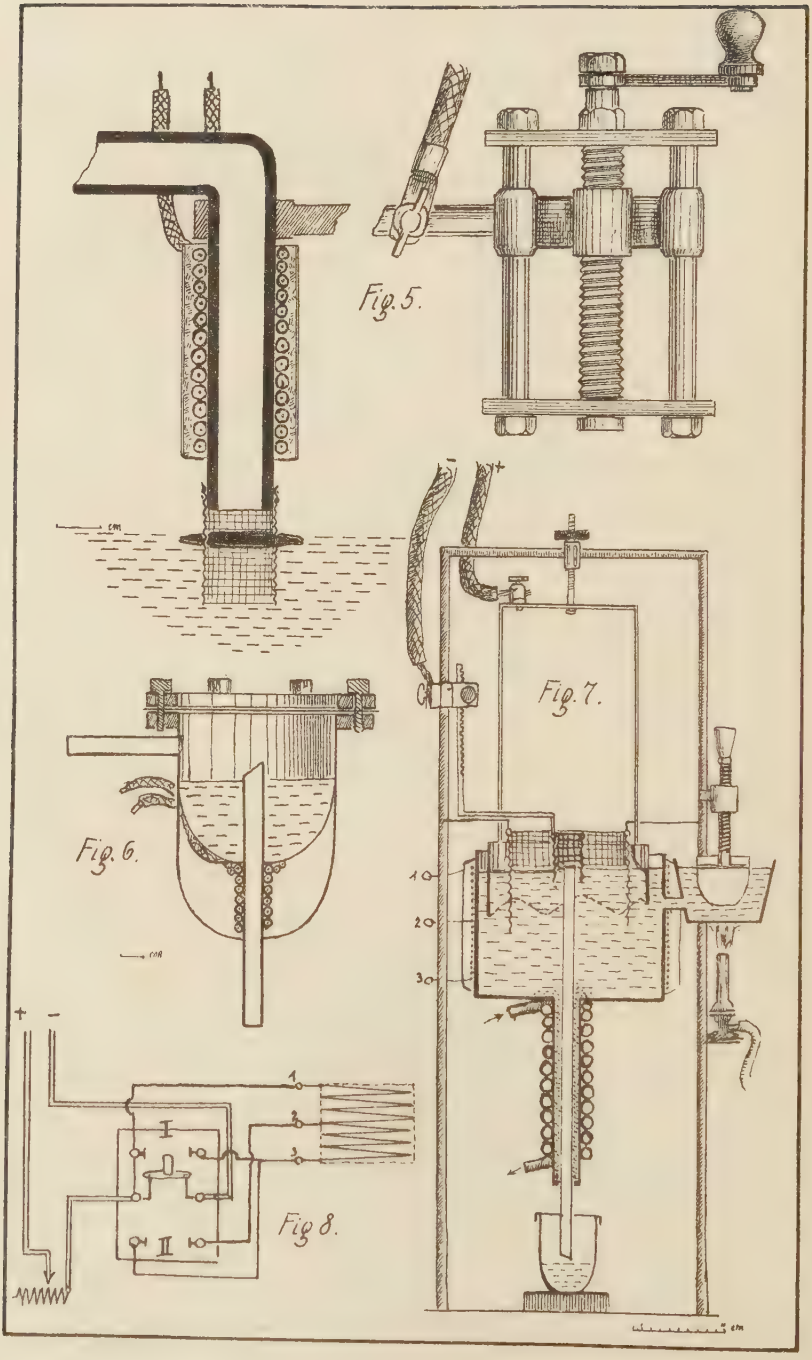


Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 8.
+
−
I
II
1
2
3

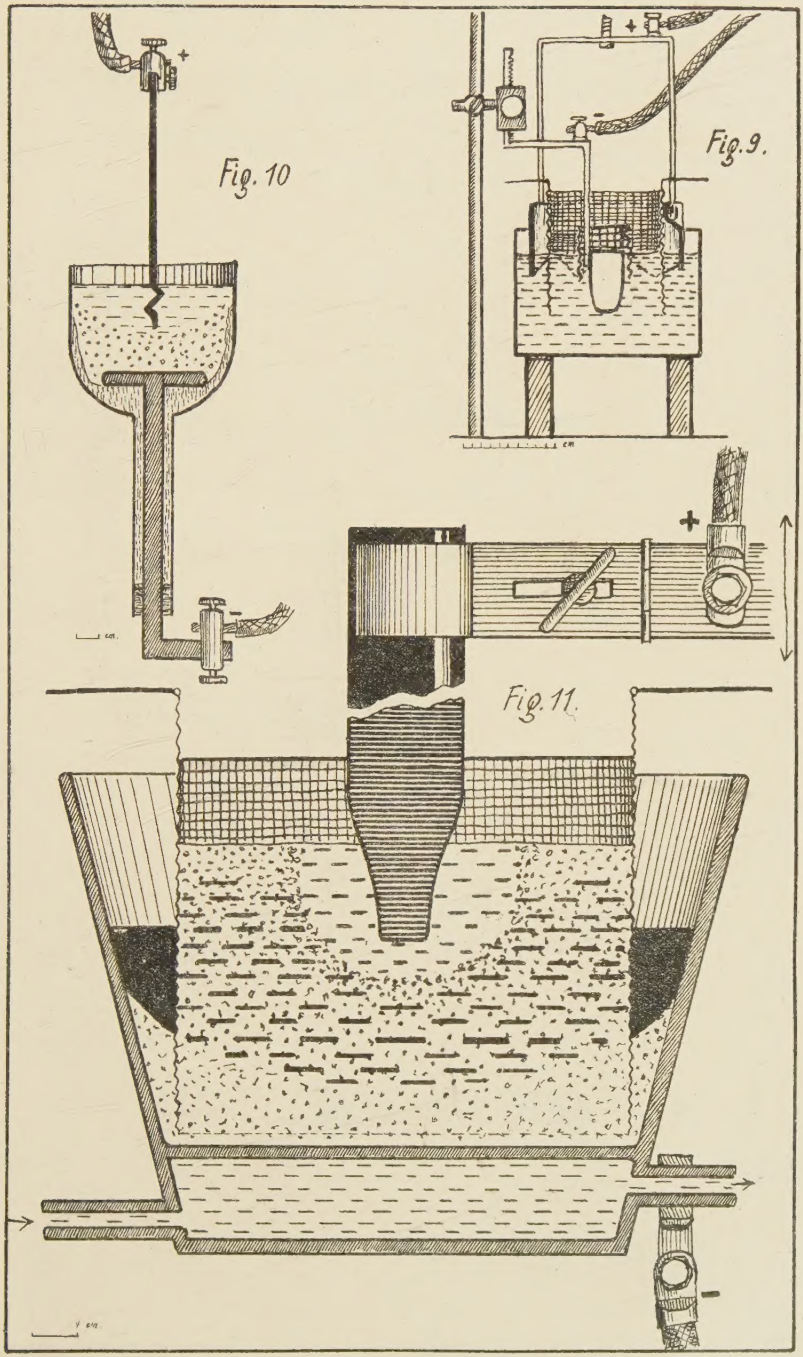


Fig. 10
Fig. 9.
Fig. 11.

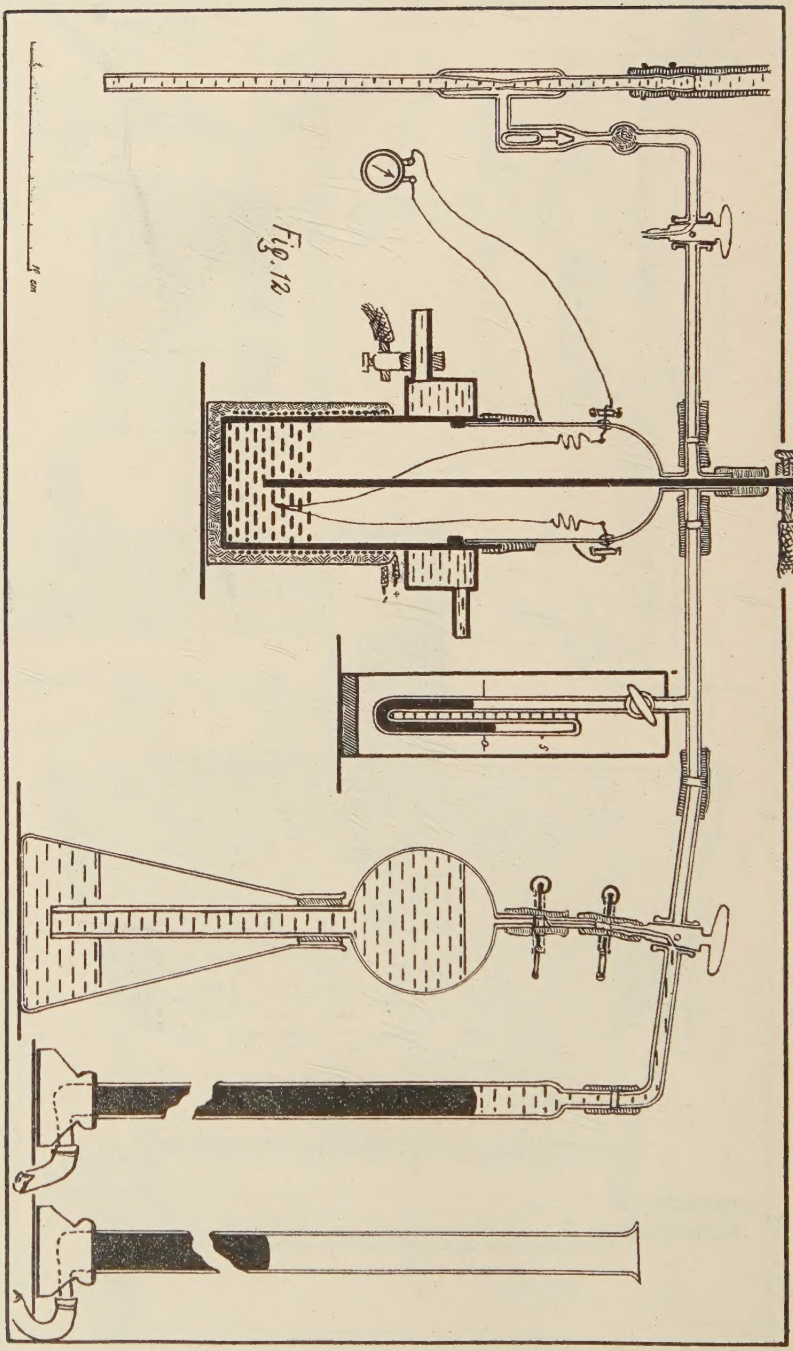


Fig. 12